

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

Preparación de membranas porosas a partir de poliamidas aromáticas hidrofílicas. Estudios de aplicación en operaciones de ultrafiltración y pervaporación

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Serena Molina Martínez

Directores

Javier de Abajo González
José González de la Campa

Madrid, 2013

SERENA MOLINA MARTÍNEZ

TESIS DOCTORAL

**PREPARACIÓN DE MEMBRANAS POROSAS
A PARTIR DE POLIAMIDAS AROMÁTICAS
HIDROFÍLICAS. ESTUDIOS DE
APLICACIÓN EN OPERACIONES DE
ULTRAFILTRACIÓN Y PERVAPORACIÓN**

Directores:

Javier de Abajo González
José González de la Campa

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros

Departamento de Química Macromolecular Aplicada

Grupo de Policondensación y Membranas Poliméricas



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Químicas

Departamento de Ingeniería Química



Madrid, Septiembre 2012

INDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE POLIAMIDAS AROMÁTICAS	
1.1. Introducción	7
1.2. Experimental	13
1.2.1. Síntesis y Purificación de Monómeros	13
1.2.2. Reacciones de Policondensación	16
1.2.2.1. Policondensación a baja temperatura	16
1.2.2.2. Policondensación a alta temperatura	16
1.2.3. Síntesis de Copolímeros PAA-g-PEG	18
1.2.3.1. Preparación de Cloruros de Polietilenglicol	18
1.2.3.2. Síntesis de Copolímeros PAA-g-PEG	19
1.2.4. Caracterización de monómeros, intermedios y poliamidas	21
1.2.5. Medidas de Propiedades	22
1.3. Discusión	24
1.3.1. Purificación de Monómeros	24
1.3.2. Preparación de Poliamidas	25
1.3.2.1. Policondensación a baja temperatura	25
1.3.2.2. Policondensación a alta temperatura	25
1.3.3. Síntesis de Copolímeros PAA-g-PEG	27
1.3.3.1. Preparación de Cloruros de Polietilenglicol	27
1.3.3.2. Reacción de modificación: PAA-g-PEG	29
1.3.4. Caracterización de Poliamidas	30
1.3.4.1. Análisis Elemental	30
1.3.4.2. Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR-ATR)	31
1.3.4.3. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C (^1H -RMN y ^{13}C -RMN)	37
1.3.4.4. Viscosidad Inherente	39
1.3.4.5. Pesos Molecular Promedio mediante Cromatografía de Exclusión por tamaños (SEC).....	42
1.3.5. Propiedades de Poliamidas	45
1.3.5.1. Solubilidad	45
1.3.5.2. Resistencia Térmica mediante Análisis Termogravimétrico (TGA)	46
1.3.5.3. Temperatura de Transición Vítrea mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	50
1.3.5.4. Absorción de agua en atmósfera de humedad controlada	54
1.3.5.5. Orden molecular en estado sólido mediante difracción de rayos-X	57

CAPÍTULO 2: MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN

2.1. Introducción	63
2.2. Aspectos teóricos del proceso de Ultrafiltración	71
2.3. Experimental	75
2.3.1. Membranas asimétricas porosas	75
2.3.2. Caracterización y Propiedades de Membranas	76
2.3.3. Ensayos de Ultrafiltración	77
2.4. Discusión	80
2.4.1. Membranas asimétricas porosas	80
2.4.2. Caracterización y Propiedades de Membranas	81
2.4.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	81
2.4.2.2. Análisis Digital de Imagen (ADI)	84
2.4.3. Ensayos de Ultrafiltración	88
2.4.4. Estudio preliminar de preparación de membranas asimétricas porosas a partir de una poliamida comercial	89
2.4.5. Ensayos de UF con membranas asimétricas porosas de las poliamidas y los copolímeros PAA-g-PEG sintetizados	99
2.4.5.1. Evaluación con agua y con disolución de PEGs. Cálculo de pesos moleculares de corte	100
2.4.5.2. Estudio de ensuciamiento con BSA	108

CAPÍTULO 3: MEMBRANAS DE PERVAPORACIÓN

3.1. Introducción	113
3.2. Aspectos teóricos del proceso de Pervaporación	118
3.3. Experimental	122
3.3.1. Membranas densas	122
3.3.2. Caracterización y Propiedades de Membranas	122
3.3.3. Ensayos de Pervaporación	123
3.4. Discusión	125
3.4.1. Membranas densas	125
3.4.2. Caracterización y Propiedades de Membranas	125
3.4.2.1. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	125
3.4.2.2. Propiedades Mecánicas	127
3.4.2.3. Ángulos de Contacto y Parámetros de Solubilidad	130
3.4.2.4. Medidas de absorción de disolvente	135
3.4.3. Ensayos de Pervaporación	138

CONCLUSIONES	147
--------------------	-----

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153
----------------------------------	-----

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Las operaciones de separación mediante membranas se han convertido en una parte muy importante de la tecnología de separación industrial en las últimas décadas. Las áreas de la ingeniería que se han visto más favorecidas son la biomedicina, la petroquímica, la nuclear, las industrias de alimentos y bebidas, la industria del papel y la separación o purificación de gases. Además, hay que destacar el gran desarrollo y crecimiento de la tecnología de membranas en la depuración de aguas residuales y la producción de agua potable mediante desalación¹⁻¹¹.

El empleo de las tecnologías de separación por membranas ha ido aumentando considerablemente y va camino de convertirse en una tecnología común en todos los países. Esto es debido a que, en comparación con los procesos de separación convencionales, (filtración, destilación, evaporación, etc.), los procesos de separación por membranas ofrecen las siguientes ventajas¹²:

- operan en continuo
- el consumo de energía es generalmente más bajo
- se pueden combinar con otros procesos de separación
- la separación se puede llevar a cabo bajo condiciones suaves, ofreciendo productos de alta calidad
- las propiedades de las membranas se pueden ajustar a los requisitos marcados en la aplicación
- ofrecen mayor flexibilidad en el diseño del sistema y un fácil escalado

El aumento en el uso de la tecnología de membranas se ha debido a espectaculares avances en el desarrollo de las membranas, pero también a una aceptación más amplia de esta tecnología, al aumento de la conciencia ambiental y, sobre todo, a estrictas regulaciones ambientales, especialmente en la legislación que se refiere a la depuración de aguas residuales y a la expulsión de gases a la atmósfera.

El proceso de la separación por membrana se basa en la utilización de membranas semipermeables. Se han desarrollado gran número de ellas, con características muy diversas y capacidades de separación que las habilitan para diversos tipos de filtración en función, fundamentalmente, del tamaño de partícula que son capaces de separar. En función de su capacidad de discriminación las membranas se pueden utilizar en operaciones muy conocidas ya en las tecnologías de separación, como son: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF), electrodiálisis (ED), ósmosis inversa (OI), pervaporación (PV) y separación de gases^{8-10,13-16}. Hay operaciones de separación mediante membrana que aún no han adquirido el grado de desarrollo alcanzado por los procesos mencionados, como son la destilación por membrana y la osmosis directa, que son objeto, sin embargo, de un interés creciente por parte de empresas y centros de investigación¹⁷⁻²⁰.

Se puede decir que las membranas semipermeables, y en particular las membranas poliméricas, han alcanzado ya un interés y una importancia muy especiales en prácticamente todas las tecnologías de separación.

Aunque también se han desarrollado membranas inorgánicas, las membranas poliméricas gozan hoy de una posición muy dominante, sobre todo porque ofrecen un balance de prestaciones-precio-facilidad de procesado comparativamente muy favorables²¹. Desde hace más de 30 años se conocen y se aplican membranas poliméricas para todas las operaciones citadas, y en especial para MF, UF y OI. En los años 60 del siglo pasado se produjo un proceso paralelo de aparición de nuevos polímeros de ingeniería y de nuevos diseños de membranas y módulos de membranas para purificación de agua. En estas tecnologías han alcanzado especial importancia algunos polímeros de condensación, como las polisulfonas y los policarbonatos, y algunas poliamidas lineales y entrecruzadas. Los primeros desarrollos se basaron en un polímero natural modificado, acetato de celulosa, y posteriormente se fueron empleando cada vez más polisulfonas y poliamidas en especial para UF y OI. Al mismo tiempo, entre 1970 y 1990 se produjo un avance muy significativo de los procesos de fabricación y de diseño de los módulos de membrana capaces de desalar agua de mar con una eficacia superior al 99% y caudales de permeado muy competitivos, superiores a 600 L/m² día.

Más recientemente, ya en los últimos 10-15 años, se ha observado un desarrollo extraordinario de membranas poliméricas para filtración de aguas residuales y de vertidos industriales. Para estas operaciones se utilizan membranas de MF o UF fabricadas a partir de termoplásticos para ingeniería, como son los polímeros fluorados, sobre todo PVDF (fluoruro de polivinilideno), polisulfonas o poliéter-sulfonas. Al contrario que en el caso de la UF y OI tradicionales, donde se utilizan mayoritariamente módulos de membrana plana enrollados en espiral, aquí se han impuesto los módulos en configuración fibra hueca, sobre todo en los denominados reactores biológicos de membrana (MBRs) para tratamiento de aguas residuales^{22,23}.

Un hecho innegable es que el agua es indispensable para la vida. Actualmente en los países desarrollados es *natural* disponer de agua potable en la vida diaria. Sin embargo, hay más de 1000 millones de personas en el mundo que se ven obligadas a utilizar fuentes de agua que no reúnen las mínimas condiciones de higiene y salubridad²⁴.

La población mundial actualmente supera los 7000 millones de habitantes²⁵. A lo largo del último siglo, el consumo de agua ha crecido a un ritmo dos veces superior al de la tasa de crecimiento de la población. Como consecuencia, está aumentando el número de regiones con carencia crónica de agua y por ello, la escasez de agua constituye uno de los principales desafíos del siglo XXI al que se están enfrentando ya numerosas sociedades de todo el mundo²⁶⁻²⁸.

El 28 de julio de 2010, la Asamblea General de las Naciones Unidas reconoció explícitamente a través de la **Resolución 64/292** *el derecho humano al agua y al saneamiento, reafirmando que el agua potable limpia y el saneamiento son esenciales*. La Resolución pide a los Estados y organizaciones internacionales *proporcionar recursos financieros, propiciar la capacitación y la transferencia de tecnología para ayudar a los países, en particular a los países en vías de desarrollo, a proporcionar un suministro de agua potable y saneamiento saludable, limpio, accesible y asequible para todos*²⁹.

Tres cuartas partes de la superficie de nuestro planeta se encuentran cubiertas por agua, pero apenas un 3% es agua dulce. De este 3%, sólo una décima parte está razonablemente accesible aunque está distribuida de forma irregular y además se desperdicia, está contaminada o se gestiona de forma insostenible. Teniendo en cuenta además que el cambio climático puede descompensar más el ciclo del agua, es necesaria la investigación y el desarrollo de las operaciones de purificación y desalación de agua mediante membranas poliméricas para suministrar agua en las zonas deficitarias, y que además sea de buena calidad y a un coste razonable³⁰.

A pesar del enorme avance experimentado por estas tecnologías, todavía hay retos que encarar para seguir avanzando en la mejora de materiales y procesos en la aplicación de las membranas semipermeables para purificación de agua.

Uno de los mayores inconvenientes de los procesos de separación por membrana es el **ensuciamiento** o **fouling**, producido por la retención por parte de la membrana de materia disuelta o partículas presentes en la alimentación. Como consecuencia, se produce una pérdida de flujo y un aumento de consumo de energía, lo cual supone una mayor frecuencia de limpieza de las membranas y una disminución de su vida útil. En particular, una de las formas más preocupantes de ensuciamiento es el **biofouling**, que se produce por depósitos orgánicos o biológicos como ácido húmicos, bacterias, proteínas, etc³¹⁻⁴². Los tratamientos que existen para la eliminación de las biopelículas a través de desinfección o limpieza química son muy agresivos y pueden dañar la membrana⁴³. Por ello, una de las mejoras que está despertando mayor interés es la modificación de los módulos y la manipulación química de las membranas para eliminar en lo posible estos problemas de ensuciamiento.

Se sabe que la materia orgánica presenta una gran afinidad por las superficies hidrófobas y que además esta fuerte absorción dificulta su limpieza y eliminación. Por tanto, una de las estrategias para reducir el **biofouling** es usar membranas hidrófilas, ya que estudios previos demuestran que un aumento en la hidrofilia del polímero, no solo da lugar a un incremento del flujo de agua, sino que también disminuye notablemente el depósito de contaminantes orgánicos en su superficie⁴⁴⁻⁴⁹.

Este ha sido el primer objetivo de esta Tesis. Basándose en anteriores trabajos del grupo, se han preparado poliamidas aromáticas (PAAs) con grupos hidrófilos en su cadena principal (grupos sulfona, amida, hidroxilo y ácido carboxílico) capaces de mejorar las condiciones de procesado, y de incorporar sustituyentes laterales de diversa naturaleza mediante reacciones de sustitución. Un paso más avanzado ha consistido en la modificación química de dichas poliamidas mediante la introducción de cadenas de polietilenglicol (PEG), obteniendo así copolímeros de injerto (copolímeros PAA-g-PEG), que constan de una cadena principal de poliamida y cadenas laterales de secuencias oxietilénicas $[\text{OCH}_2\text{CH}_2]$. El PEG es un polímero que tiene una gran afinidad por el agua, lo que podrá aumentar más la hidrofilia del polímero de partida⁵⁰⁻⁵⁶.

Una vez preparados y caracterizados los polímeros, el segundo objetivo de este trabajo ha sido la preparación de membranas de UF a partir de las poliamidas sintetizadas. La UF tiene aplicación en procesos como tratamiento de efluentes, recuperación de pinturas y colorantes, clarificación de zumos, obtención de proteínas en la industria láctea y más recientemente se ha empezado a emplear como etapa de pretratamiento en las plantas de ósmosis inversa⁵⁷⁻⁶⁰. De esta manera, se ha podido comprobar la influencia de la composición química de las PAAs obtenidas en su comportamiento como membranas de UF.

Dadas las especiales características de los polímeros utilizados en esta Tesis, la última parte de este trabajo se ha dedicado a la evaluación de dichas PAAs como membranas de pervaporación (PV). La PV es una técnica de separación muy adecuada para la separación de mezclas líquidas de muy diversa naturaleza, y con los polímeros aquí preparados se han podido obtener membranas que se han evaluado para la separación de mezclas alcohol/agua, que es una de las aplicaciones más extendidas en PV⁶¹.

Para una lectura ordenada de este trabajo, se ha organizado esta Memoria en tres capítulos. El **primer capítulo** se ha dedicado a la preparación de las PAAs y los copolímeros de injerto (copolímeros PAA-g-PEG), así como a una completa caracterización y medida de propiedades de todos ellos. El **segundo capítulo** se ha destinado a la preparación de membranas asimétricas porosas a partir de los polímeros preparados y a su caracterización y evaluación como membranas de ultrafiltración (UF). Y por último, en el **tercer capítulo** se ha llevado a cabo la preparación de membranas densas de algunos polímeros sintetizadas, su caracterización y su evaluación como membranas de pervaporación (PV).

CAPÍTULO 1

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE POLIAMIDAS AROMÁTICAS

1.1.- Introducción

Fue Carothers en los años 30, quien por primera vez hizo la distinción entre dos tipos de polímeros: los polímeros de adición y los polímeros de condensación⁶².

Los polímeros de adición se obtienen mediante polimerización en cadena, generalmente por apertura de dobles enlaces o de anillos, dando lugar a la mayoría de los polímeros de gran consumo, como polietileno, polipropileno, poliestireno, policloruro de vinilo, etc. En cambio, los polímeros de condensación se producen por medio de una polimerización por pasos, en la que reaccionan dos grupos funcionales diferentes, para dar lugar a un nuevo tipo de función. Gracias a la existencia de gran variedad de monómeros, mediante este método se han podido conseguir gran cantidad de polímeros con diferentes estructuras y por tanto con diferentes propiedades; es decir, se pueden diseñar y sintetizar polímeros apropiados para aplicaciones específicas. Gran variedad de polímeros de condensación han alcanzado desarrollo industrial y se fabrican por millones de toneladas cada año. Algunos de estos polímeros son poliamidas, poliimidas, poliésteres, poliuretanos, policarbonatos, etc.

En el primer capítulo de este trabajo, se han sintetizado polímeros de condensación, concretamente poliamidas aromáticas (PAAs) o aramidas, con las que posteriormente se prepararán membranas de Ultrafiltración y Pervaporación. Las poliamidas fueron los primeros polímeros semicristalinos, las primeras fibras sintéticas y los primeros materiales considerados como termoplásticos para ingeniería, debido a sus extraordinarias propiedades mecánicas, especialmente a temperaturas elevadas y en presencia de disolventes.

Aunque en la naturaleza hay macromoléculas con grupos amida, en forma de polipéptidos (proteínas), en fibras naturales, como la seda o la lana, pronto se buscaron alternativas artificiales, lo que dio lugar a la síntesis de las primeras poliamidas alifáticas, conocidas como *nylons*, que se hilaban en fibras desde fundido y que fueron patentadas por la empresa DuPont en 1938⁶³⁻⁶⁷. Sin embargo, hasta los años 60 del siglo pasado no se pudieron obtener poliamidas aromáticas, ya que estos polímeros no se pueden preparar en fundido ni se habían desarrollado los métodos de síntesis adecuados. Gracias al gran desarrollo de las técnicas de policondensación, en especial la polimerización interfacial y la policondensación de polifenilenos funcionales por métodos en disolución a baja temperatura, a principios de los 60 se obtuvieron poliésteres y poliamidas aromáticas de alto peso molecular, y mediante técnicas de hilado modernas se prepararon las primeras fibras comerciales de poliamidas aromáticas, como son el Nomex[®] y el Kevlar[®], patentadas también por la empresa DuPont^{68,69}. En la figura 1.1, se muestran las estructuras químicas del Nomex[®] y el Kevlar[®], que corresponden a poli(*m*-fenilenisoftalamida) PMPI y poli(*p*-fenilentereftalamida) PPPT, respectivamente.

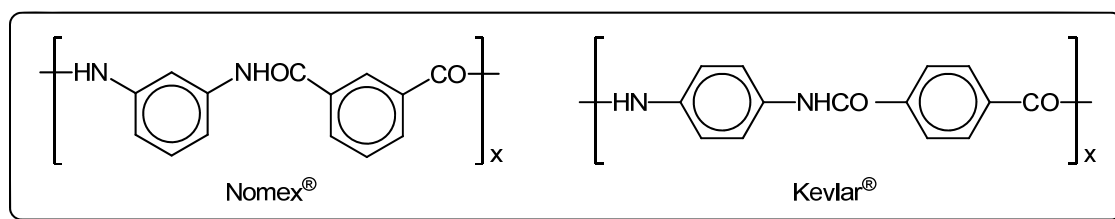


Figura 1.1.- Estructuras químicas de poliamidas aromáticas patentadas por DuPont

Para la preparación de estas poliamidas especiales se han utilizado fundamentalmente diaminas aromáticas y derivados muy reactivos de diácidos, como los cloruros de ácido. El esquema general de síntesis se representa en la figura 1.2.

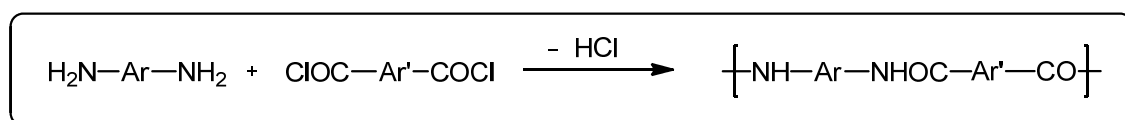


Figura 1.2.- Esquema general de síntesis de PAAs

De esta forma se han sintetizado y se han estudiado un gran número de distintas PAAs, y aunque algunas se producen hoy a nivel industrial, ninguna ha alcanzado la relevancia y el interés tecnológico de Kevlar® y Nomex®, que son las PAAs de estructura química más simple, constituidas exclusivamente por una sucesión alternante de grupos CONH y grupos fenileno, orientados en *meta* para Nomex® y en *para* en el caso de Kevlar®. Otros ejemplos comerciales de PMPI son Fenilon® (URRS) y Conex® (Japón), y la versión europea de PPPT es Twaron® (Holanda).

Más recientemente se han podido preparar PAAs por poliamidación directa de diaminas y diácidos aromáticos. Los procedimientos para esta moderna alternativa son de 1974, fueron desarrollados por investigadores japoneses y la vía de síntesis es, en pocas palabras, la policondensación de diaminas aromáticas y diácidos en un disolvente polar a temperatura moderada (~100°C) utilizando una base orgánica como catalizador, generalmente piridina, un reactivo de fósforo como agente condensante, generalmente trifenilfosfito, y una sal inorgánica (CaCl₂, LiCl) que facilita la solubilización del polímero. El método se suele llamar de Yamazaki-Higashi o poliamidación fosforilante⁷⁰⁻⁷².

Como consecuencia de su estructura química, las PAAs son materiales de muy altas prestaciones⁷³. Se caracterizan por tener:

- Alta resistencia a la tracción
- Baja elongación a rotura y alto módulo
- Baja conductividad eléctrica
- Alta resistencia química
- Alta tenacidad
- Excelente estabilidad dimensional

- Alta resistencia al corte
- Excelente estabilidad térmica, pues la temperatura de fusión (en ocasiones superior a 500°C) a veces se encuentra por encima de su temperatura de descomposición, como consecuencia de la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos amida.

Estas extraordinarias propiedades se deben a que están formadas por una estructura química muy regular, una elevada rigidez molecular de los anillos aromáticos y una densidad de energía cohesiva muy alta. Estos aspectos impidieron durante mucho tiempo el estudio y aplicación de las poliamidas aromáticas, ya que descomponen antes de fundir, lo que hace imposible su transformación en fundido.

Gracias a los esfuerzos realizados para mejorar su procesabilidad y su solubilidad, se han logrado grandes avances para entender el comportamiento de estos polímeros aromáticos en disolución, que es el único medio en el que se pueden transformar⁷⁴⁻⁸⁴. Como consecuencia, el número de aplicaciones de las poliamidas aromáticas ha aumentado notablemente, ya que además de su utilización como fibras de alta resistencia térmica y alto módulo, se emplean como recubrimientos de cables aislantes, resistentes a altas temperaturas, productos de moldeo a alta temperatura, reforzantes de materiales compuestos, y modernamente como **membranas semipermeables**.

Las poliamidas aromáticas portan en su estructura grupos polares que tienen la capacidad de formar enlaces por puente de hidrógeno con el agua. Es por esto que son uno de los materiales más empleados para la fabricación de membranas para obtención de agua pura a partir de agua de mar o aguas salobres, donde se aplican las técnicas de UF y OI.

Uno de los problemas que todavía presenta esta tecnología es el ensuciamiento orgánico o “biofouling”, que hace que el flujo a través de la membrana disminuya notablemente con el tiempo acortando su tiempo de vida. Se ha comprobado que en membranas con superficies hidrófobas, los microorganismos y sustancias biológicas, como ácidos húmicos, proteínas o polisacáridos, se adsorben más fuertemente y se eliminan con mayor dificultad. La única solución es la limpieza periódica de las membranas, que conlleva además de paradas en las plantas, el uso de detergentes que acelera el deterioro del material³¹⁻⁴³.

Una alternativa para enfrentar este problema es sintetizar polímeros que tarden más tiempo en ensuciarse, como es el caso de los polímeros hidrófilos, que muestran una gran afinidad por el agua, lo que asegura un alto caudal transmembrana y además disminuye notablemente el depósito de contaminantes orgánicos en su superficie⁴⁴⁻⁴⁹. Este es precisamente el primer objetivo de este trabajo, la obtención de PAAs con grupos hidrófilos, unido al reto de conseguir cantidades suficientes de polímero que nos permita la fabricación de membranas y su posterior evaluación. Además, para que se puedan fabricar membranas

(tanto densas como porosas) con estas poliamidas, éstas deben tener un peso molecular elevado, que asegure buenas propiedades como material.

En un trabajo anterior del grupo se ha abordado este problema y se han sintetizado PAAs a partir de la diamina aromática, 4,4'-diaminodifenilsulfona (**pDDS**)⁸⁵. Esta diamina cuenta en su estructura con el grupo sulfonilo, que es capaz de establecer enlaces de hidrógeno con el agua. Para asegurar aun más la hidrofiliía, dicha diamina se ha combinado con el ácido 5-hidoxiisofáltico (**5OH**), que tiene grupos –OH que son muy afines al agua. Por otra parte, la **pDDS** se ha combinado también con el ácido isofáltico (**IPA**), con el fin de comparar las propiedades y el comportamiento respecto a las mismas estructuras de cadena principal pero con grupos hidroxilos libres derivadas del diácido **5OH**.

Además, buscando el mismo objetivo que con los monómeros anteriores, en el presente trabajo se ha combinado el ácido 3,5-diaminobenzoico (**DABA**), que contiene el grupo carboxilo (–COOH), con el cloruro preparado a partir del ácido 4,4'-sulfonildibenzoico (**SDB**), para obtener PAAs homólogas a las anteriores, pero con grupos –COOH libres en lugar de grupos –OH.

En la figura 1.3 se muestran las unidades estructurales de las PAAs sintetizadas en este trabajo a partir de los monómeros mencionados.

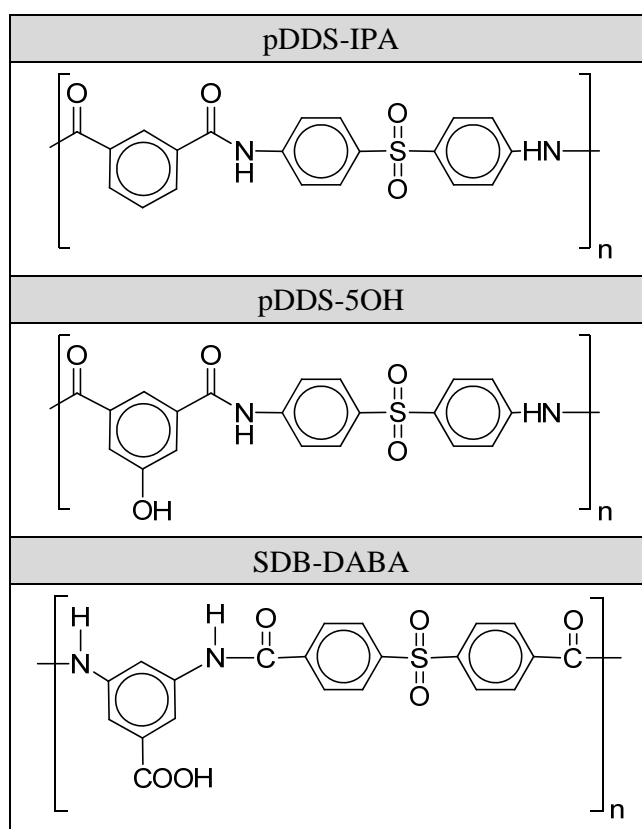


Figura 1.3.- Unidades estructurales y acrónimos de las PAAs sintetizadas.

El capítulo de síntesis de este trabajo se ha completado con la modificación química de la poliamida pDDS-5OH con cadenas de polietilenglicol (PEG), obteniendo así copolímeros de injerto (copolímeros PAA-g-PEG), que constan de una cadena principal de poliamida y cadenas laterales de secuencias oxietilénicas $[\text{OCH}_2\text{CH}_2]$. Esto se ha realizado usando una reacción de sustitución nucleófila, mediante la cual se han sustituido parcial o totalmente los grupos hidroxilo libres de la poliamida pDDS-5OH por cadenas oxietilénicas procedentes de PEGs de pesos moleculares promedio 550 y 1100. La incorporación de cadenas laterales relativamente largas de PEG se justifica porque es un polímero que tiene una gran afinidad por el agua, lo que hará aumentar más la hidrofilia del polímero de partida y permitirá la obtención de membranas altamente hidrófilas con elevados valores de permeabilidad⁵⁰⁻⁵⁶. Este hecho nos acerca al objetivo de conseguir nuevas membranas de UF con un buen balance en sus propiedades de permeabilidad-selectividad.

En la figura 1.4 se presentan las unidades estructurales de las PAAs modificadas.

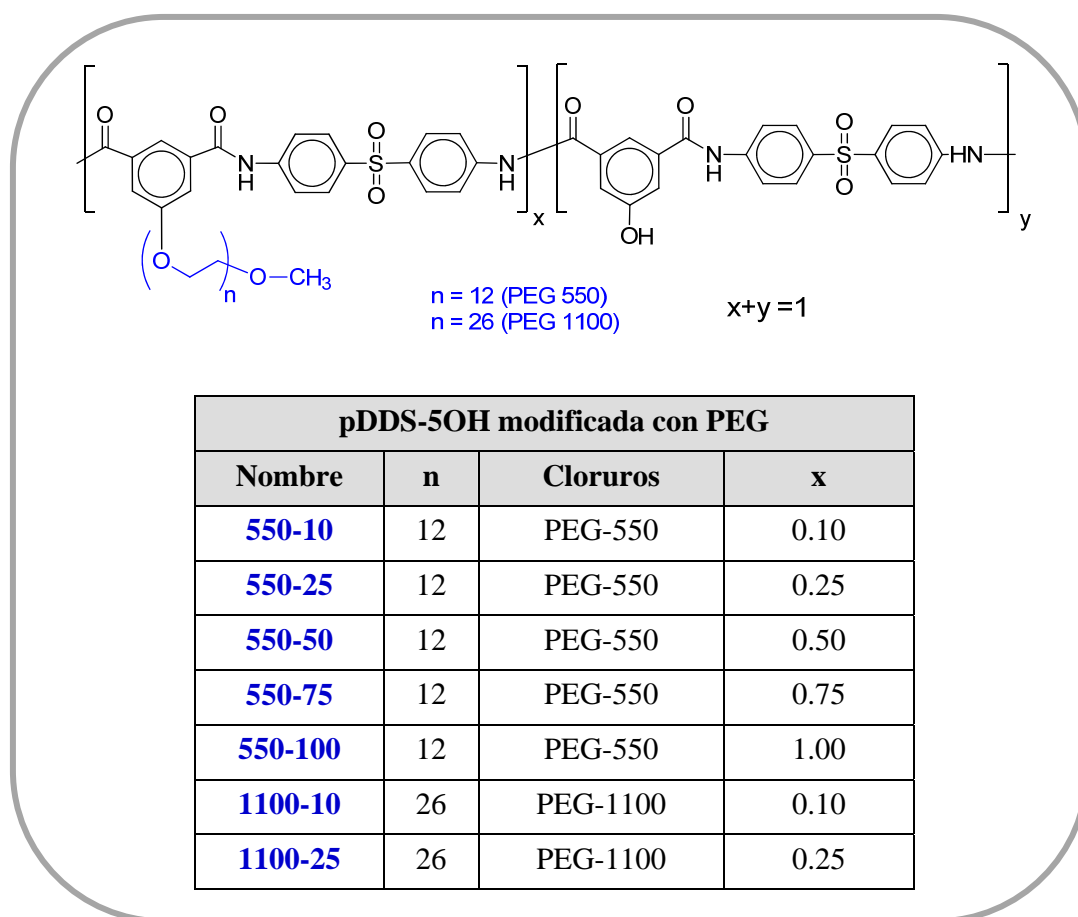


Figura 1.4.- Unidades estructurales y acrónimos de los copolímeros PAA-g-PEG.

Por último, es importante comentar que normalmente, en las plantas de tratamiento de aguas, se añade cloro al agua de alimentación con el objetivo de reducir el crecimiento microbiológico y con ello el ensuciamiento de la membrana. Esto es un inconveniente para

las membranas convencionales de poliamida, ya que son muy sensibles al cloro. Sin embargo, existen estudios sobre la relación entre la estructura química de algunas de las PAAs sintetizadas y su resistencia al cloro, que demuestran que las PAAs derivadas de **DDS**, presentan una elevada resistencia^{86,87}.

Para completar esta primera parte de la tesis, en la que se han preparado todas las PAAs que se han de transformar en membranas porosas semipermeables, se han seguido los siguientes pasos:

1.- Elección de los monómeros potencialmente adecuados, basados en los trabajos anteriores del grupo.

2.- Preparación de las PAAs mediante técnicas de baja temperatura y mediante poliamidación fosforilante.

3.- Preparación de copolímeros PAA-g-PEG.

3.- Aislamiento y caracterización de las PAAs y de los copolímeros PAA-g-PEG mediante análisis elemental, espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR), resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , viscosidad inherente y cromatografía de exclusión por tamaños (SEC).

4.- Evaluación de las propiedades más importantes, y en especial aquellas más significativas para su transformación en membranas, como son la solubilidad, resistencia térmica, temperatura de transición vítrea, absorción de agua y rayos X.

1.2.- Experimental

En la Parte Experimental de este Capítulo se ha abordado la purificación de los monómeros empleados (diaminas, diácidos y dicloruros de ácido), la síntesis de las poliamidas aromáticas, la síntesis de los cloruros derivados de polietilenglicol con diferentes pesos moleculares que se usan en las reacciones de modificación y la síntesis de las PAAs-g-PEG o reacción de modificación química de las PAAs de partida. Se incluye en este apartado una breve descripción de las distintas técnicas empleadas para caracterizar y evaluar las principales propiedades de las PAAs sintetizadas, especificándose las condiciones en las que se han analizado las muestras en cada una de las técnicas.

Materiales:

La N,N-dimetil formamida anhidra (99.8 %), **DMF**, la N-metil-2-pirrolidinona anhidra (99.5 %), **NMP**, la **piridina** anhidra (99.8 %), y los dos polietilenglicoles monometiléter, **PEGs**, de peso molecular promedio en número 550 y 1100, fueron suministrados por Sigma-Aldrich y empleados sin purificación adicional. El cloruro de tionilo, **SOCl₂** de grado de síntesis, fue suministrado por Scharlau.

El **LiCl** (Sigma-Aldrich 99%) se secó en un horno a 250 °C por espacio de 12 horas.

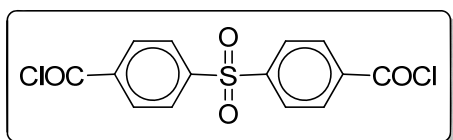
El trifenilfosfito, **TPP** (Sigma-Aldrich 97%), se destiló dos veces a presión reducida (0.2 mbar, T_{baño} = 165-170 °C) sobre CaH₂, y se conservó bajo atmósfera inerte resguardado de la luz.

El bromuro de tetrabutylamonio, **Bu₄NBr** (Sigma-Aldrich 99%), se trató durante 1 día entero en desecador a vacío en presencia de P₂O₅.

Otros productos de partida y disolventes se utilizaron sin purificación previa.

1.2.1.- Síntesis y Purificación de Monómeros

1.- Cloruro del ácido 4,4'-sulfonildibenzoico (Cl-SDB)



El cloruro del ácido 4,4'-sulfonildibenzoico (**Cl-SDB**), se sintetizó a partir del correspondiente diácido (pureza del 98 % Aldrich) usando cloruro de tionilo (SOCl₂) como disolvente y reactivo (10-15 veces la cantidad estequiométrica añadida de diácido). Se añadieron unas gotas de DMF como catalizador, y la reacción se mantuvo a reflujo durante 3-4 horas, usando un tubo de cloruro cálcico a la salida del refrigerante para evitar la entrada de humedad ambiental durante la reacción. La disolución pasó de estar turbia a ser transparente. A continuación se dejó enfriar unos minutos y se añadió tolueno anhidro.

Seguidamente, se destiló para eliminar el exceso de SOCl_2 primero a presión atmosférica, a una temperatura de 90°C , usando en todo momento un tubo de cloruro cálcico al final del montaje de la destilación. Cuando disminuyó el ritmo de destilación se subió la temperatura a 100°C . Cuando volvió a disminuir el ritmo de destilación, se añadió de nuevo tolueno anhidro para arrastrar todo el SOCl_2 residual y lavar el producto. A continuación, se repitió el proceso anterior y finalmente, se empleó la trompa de agua para hacer vacío hasta que la destilación terminó.

Se obtuvo un sólido color verde claro, que se recrystalizó en una mezcla 1:1 Tolueno/Heptano en una proporción 20 g Cl-SDB: 500 ml (Tolueno/Heptano). Después de secarlo, el recrystalizado se sublimó a presión reducida (0.10 mbar) a una temperatura de 175°C (Punto de ebullición del Cl-SDB a 1 mbar : $218\text{--}220^\circ\text{C}$).

Un esquema del montaje empleado para sublimar aparece en la figura 1.5.

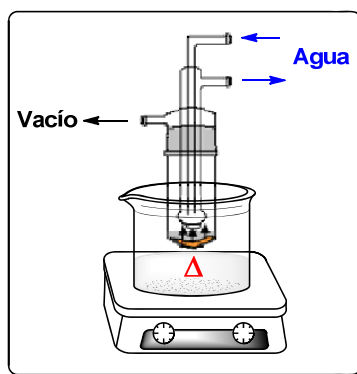
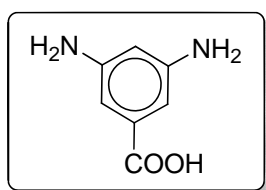


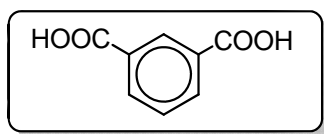
Figura 1.5.- Esquema del proceso de sublimación.

2.- Ácido 3,5-diaminobenzoico (DABA)



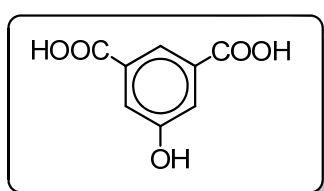
El ácido 3,5-diamino benzoico (**DABA**) suministrado por Merck, primero se recrystalizó en agua en una proporción 10 g DABA: 200 ml de agua, en presencia de carbón activo. El producto seco se sublimó a 210°C . (Punto de ebullición del DABA a 1 mbar : $239\text{--}240^\circ\text{C}$).

3.- Ácido isoftálico (IPA)



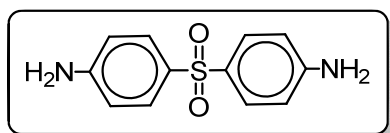
El ácido isoftálico (**IPA**) suministrado por Aldrich con una pureza ≥ 99.5 %, se calentó durante 2 horas a 100-110°C en un desecador a vacío, en presencia de P_2O_5 . Se comprobó que el monómero estaba seco mediante TGA.

4.- Ácido 5-hidroxiisoftálico (5OH)



El ácido 5-hidroxiisoftálico (**5OH**) (97 % Aldrich) se recrystalizó en agua destilada con una proporción en peso 1:33 5OH:H₂O. Se filtró y se siguió el siguiente protocolo de secado: 24 horas en estufa a 50-60 °C en presencia de P_2O_5 , 1 noche a 70 °C en desecador a vacío, un calentamiento a 100°C durante 2 horas y finalmente 10 minutos a 150 °C. Se comprobó que el monómero estaba seco mediante TGA.

5.- 4,4'-Diaminodifenilsulfona (pDDS)



La 4,4'-diaminodifenilsulfona (**pDDS**) (97 % Aldrich) se recrystalizó en agua destilada con una proporción en peso 1:300 DDS:H₂O. Se filtró y se siguió el siguiente protocolo de secado: 24 horas en estufa a 50°C en presencia de P_2O_5 , 1 noche en desecador a vacío a 60-70°C, y un calentamiento final a 100°C durante 30 minutos. Se comprobó que el monómero estaba seco mediante TGA.

1.2.2.- Reacciones de Policondensación

1.2.2.1.- Policondensación a baja temperatura

Se obtuvo una poliamida aromática por el método de policondensación a baja temperatura, combinando el ácido 3,5-diaminobenzoico (**DABA**) con el cloruro del ácido 4,4'-sulfonildibenzoico (**Cl-SDB**), mediante el siguiente procedimiento:

En un matraz de tres bocas, con agitación mecánica y bajo corriente de nitrógeno, se mezclaron 100 mmoles de la diamina y 65 ml de NMP anhidra. Se agitó la mezcla a temperatura ambiente hasta la completa disolución del ácido. A continuación, se bajó la temperatura a 0 °C mediante un baño de agua y hielo, y se añadieron 100 mmoles del dicloruro junto con otros 90 ml de NMP anhidra. La mezcla de reacción se mantuvo agitando a 0 °C durante unos 30 minutos, y a continuación se dejó que alcanzara la temperatura ambiente. Al cabo de 5 horas la masa de reacción se precipitó en 500 ml de agua. Posteriormente, se lavó varias veces con agua y se secó a 100°C y a vacío, sobre P₂O₅ durante 48 horas. Un esquema de la reacción aparece en la figura 1.6.

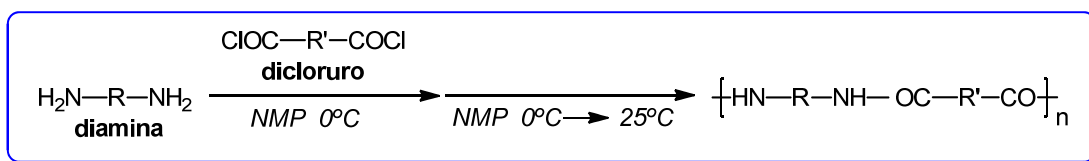


Figura 1.6.- Esquema de policondensación a baja temperatura.

1.2.2.2.- Policondensación a alta temperatura

Las PAAs sintetizadas por el método de policondensación fosforilante a elevada temperatura se obtuvieron a partir de la diamina 4,4'-diaminodifenilsulfona (**DDS**) y los ácidos isoftálico (**IPA**) y 5-hidroxiisoftálico (**5OH**), siguiendo el siguiente procedimiento general:

En un matraz de tres bocas, con agitación mecánica y bajo corriente de nitrógeno, se disolvieron 500 mmoles de diácido en 720 ml de NMP anhidra, 2.5 moles de piridina anhidra por cada mol de diácido añadido (100 ml), y un 5% (p/p) (52 g) de LiCl con respecto al volumen total de disolvente. Una vez disuelto el diácido se añadieron 500 mmoles de diamina y 2.2 moles de trifenilfosfito por cada mol de diácido añadido, es decir, 288 ml de TPP gota a gota a lo largo de 30 minutos. A continuación el matraz se introdujo en un baño de aceite de silicona precalentado a 110 °C, y la reacción se mantuvo con agitación mecánica a esa temperatura durante 6 horas. Pasado ese tiempo se dejó enfriar el sistema hasta temperatura ambiente, la disolución viscosa se precipitó en agua destilada

fría, y se lavó repetidas veces con agua destilada. Se extrajo en Soxhlet, primero con agua destilada y después con etanol, y por último el polímero se secó a vacío a 100 °C en presencia de P₂O₅. El rendimiento fue cuantitativo. La figura 1.7 representa un esquema de la reacción de policondensación a alta temperatura.

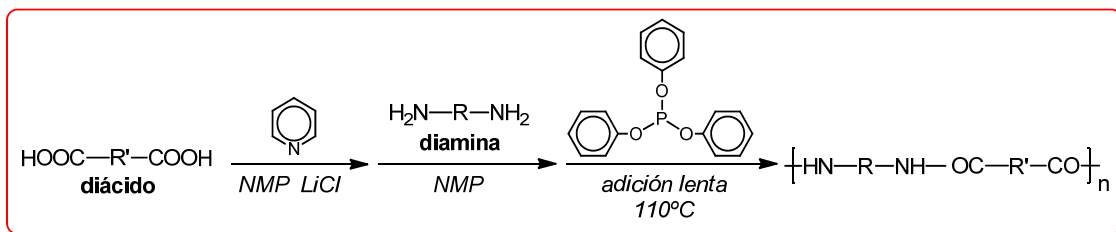


Figura 1.7.- Esquema de policondensación fosforilante a alta temperatura.

La policondensación a baja temperatura primero se optimizó con pequeñas cantidades y cuando se comprobó que las condiciones eran adecuadas se realizó el escalado. En cuanto a la reacción de policondensación a alta temperatura, ya estaba estudiada en el grupo por lo que se procedió directamente al escalado a varios cientos de gramos, sobre todo de la poliamida pDDS-5OH, ya que es el polímero que se eligió para las reacciones de modificación con Cl-PEGs.

Todas las poliamidas sintetizadas se caracterizaron mediante ^1H -RMN, y ^{13}C -RMN. En la figura 1.8 se muestran los códigos de letras empleados.

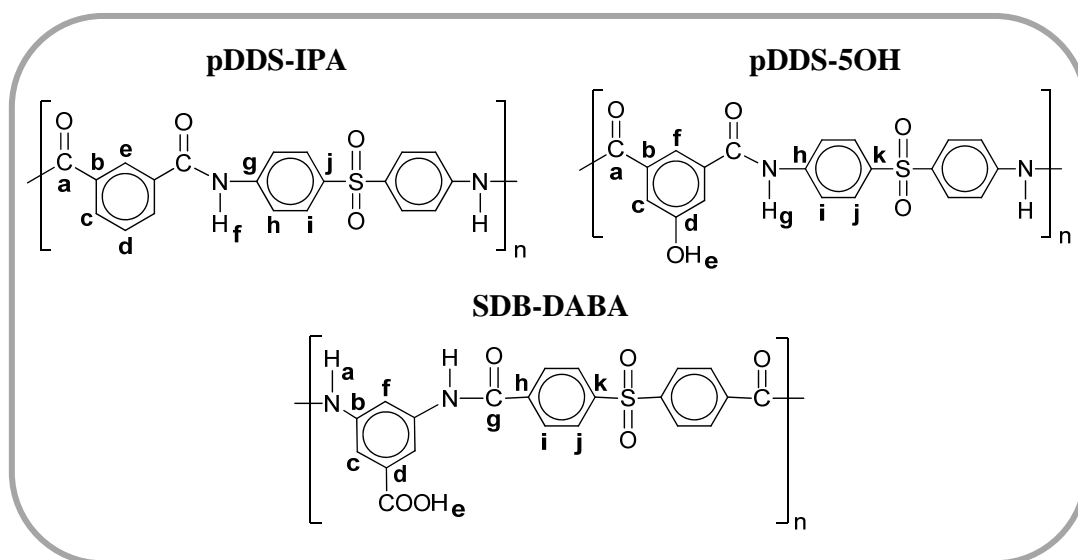


Figura 1.8.- Códigos empleados para la caracterización por RMN de las PAAs sintetizadas.

A continuación se recogen todas las señales de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de las PAAs sintetizadas:

pDDS-IPA: ^1H RMN (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ , ppm): 10.83 (s, 2H, H_f), 8.51 (s, 1H, H_e), 8.15 (d, 2H, $J=7.8\text{Hz}$, H_c), 8.03 (d, 4H, $J=8.9\text{Hz}$, H_i), 7.95 (d, 4H, $J=8.9\text{Hz}$, H_h), 7.71 (t, 1H, $J=7.8\text{Hz}$, H_d). ^{13}C RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 166.2 (C_a), 144.2 (C_g), 136.4 (C_j), 135.2 (C_b), 131.9 (C_d), 129.2 y 128.9 (C_e, C_i), 121.0 y 120.8 (C_e, C_h).

pDDS-5OH: ^1H RMN (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ , ppm): 10.75 (s, 2H, H_g), 10.27 (s, 1H, H_e), 8.02 (d, 4H, $J=8.9\text{Hz}$, H_j), 7.95 (d, 4H, $J=8.9\text{Hz}$, H_i), 7.94 (s, 1H, H_f), 7.53 (s, 2H, H_c). ^{13}C RMN (DMSO- d_6 , δ , ppm): 166.2 (C_a), 158.2 (C_d), 144.2 (C_h), 136.5 y 136.7 (C_k, C_b), 129.0 (C_j), 120.9 (C_i), 118.7 y 118.6 (C_f, C_c).

SDB-DABA: ^1H RMN (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ , ppm): 13.09 (ancha, 1H, H_e), 10.72 (s, 2H, H_a), 8.61 (s, 1H, H_f), 8.20-8.16 (m, 6H, H_j, H_c), 8.14 (d, 4H, $J=8.9\text{Hz}$, H_i). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 167.6 (C_e), 165.1 (C_g), 150.5 (C_k), 143.7 (C_h), 140.2 (C_b), 139.9 (C_d), 129.9 (C_i), 128.4 (C_j), 117.5 (C_f), 116.7 (C_c).

1.2.3.- Síntesis de Copolímeros PAA-g-PEG

1.2.3.1.- Preparación de los Cloruros de Polietilenglicol

La síntesis de los cloruros a partir de los polietilenglicoles monometiléter comerciales, PEGs, de peso molecular promedio 550 y 1100, se llevó a cabo por el procedimiento que se describe a continuación:

En un matraz de tres bocas, bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación magnética se pusieron x moles del PEG correspondiente en $8x$ moles de tolueno anhidro. A continuación, mediante un embudo de adición, se añadieron lentamente $2x$ moles de cloruro de tionilo (SOCl_2) a temperatura ambiente. Después, se añadieron 10 gotas de DMF anhidra como catalizador, se elevó poco a poco la temperatura y se mantuvo el sistema a reflujo de tolueno (110°C) durante 4 horas, con un tubo de cloruro cálcico CaCl_2 para evitar que entrara humedad. Se observó que la masa de reacción pasa de estar turbia a ser transparente.

Con objeto de aislar el cloruro sintetizado, se dejó enfriar la masa de reacción y se procedió a eliminar el exceso de SOCl_2 y el tolueno mediante destilación, primero a presión atmosférica, 85°C y con corriente de nitrógeno. Posteriormente se subió la temperatura a 100°C y se hizo vacío con la trompa de agua, usando entre la trompa y la destilación un tubo de CaCl_2 . Cuando disminuyó el ritmo de la destilación y antes de llegar a sequedad, se añadió de nuevo tolueno anhidro para facilitar la eliminación de los restos de SOCl_2 y DMF por arrastre. Se siguió destilando con la trompa de agua, hasta que disminuyó de nuevo el ritmo de destilación. Después, se hizo vacío con una bomba de membrana hasta que dejó de destilar.

Los dos Cl-PEGs se caracterizaron mediante ^1H -RMN y mediante espectroscopía IR.

Cl-PEG-550 ^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz, δ , ppm): 3.75 (t, 2H, $J=5.1\text{Hz}$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$); 3.64 (m, 44H, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$); 3.53 (t, 2H, $J=5.1\text{Hz}$, $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$); 3.37 (s, 3H, CH_3).

Cl-PEG-1100 ^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz, δ , ppm): 3.75 (t, 2H, $J=5.1\text{Hz}$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$); 3.64 (m, 100H, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$); 3.53 (t, 2H, $J=5.1\text{Hz}$, $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$); 3.37 (s, 3H, CH_3).

Mediante ATR-FTIR se observaron las siguientes bandas de absorción significativas para los cloruros de PEG sintetizados: $\text{O}-\text{CH}_3\text{st}$ (2875 cm^{-1}), $-\text{CH}_3\delta_{\text{asim}}$ y $-\text{CH}_2\delta_b$ (1456 cm^{-1}), $-\text{CH}_3\delta_{\text{sim}}$ (1350 cm^{-1} doblete en materiales sólidos), $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{st}_{\text{asim}}$ (1103 cm^{-1}), $-\text{CH}_2\gamma$ (850 cm^{-1}), y 2 bandas anchas en torno a 739 y 662 cm^{-1} , correspondientes a C-Clst.

1.2.3.2.- Síntesis de Copolímeros PAA-g-PEG

Para llevar a cabo la modificación de la PAA pDDS-5OH, se aplicó el siguiente procedimiento: en un matraz de 2 bocas con refrigerante y bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvieron mediante agitación magnética x moles de la PAA pDDS-5OH ($\text{PM}_{\text{unidad estructural}} = 394.4\text{ g/mol}$) en DMF. A continuación, se añadieron $2x$ moles de K_2CO_3 y $0.10x$ moles de Bu_4NBr . Después se añadió lentamente el Cl-PEG. En el caso de las modificaciones parciales la cantidad de **Cl-PEG** añadido fue estequiométrica en función del % de modificación deseada. En el caso de la modificación total, se añadió un 10% de exceso con respecto a la cantidad teórica, es decir, $1.10 \times$ moles de **Cl-PEG**. A continuación, se elevó la temperatura a $100\text{ }^\circ\text{C}$ y se dejó agitando durante aproximadamente 5 horas. Pasado ese tiempo, se dejó enfriar y se procedió a la precipitación del polímero modificado. En la figura 1.9 se muestra el esquema de la reacción de modificación.

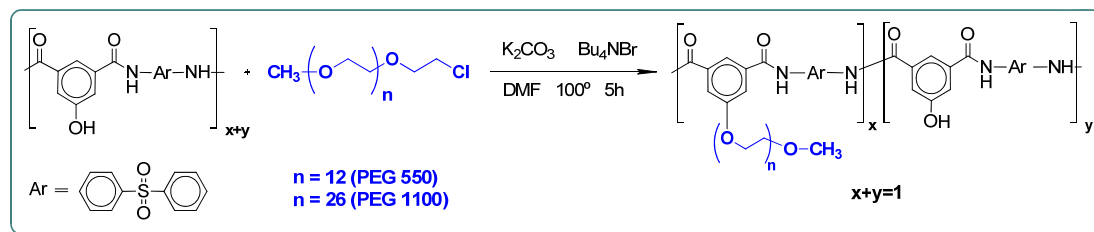


Figura 1.9.- Esquema de la reacción de modificación de las PAAs con los distintos **Cl-PEGs**.

La precipitación y el lavado de las PAAs-g-PEG se realizaron en agua destilada, excepto el caso de la poliamida totalmente modificada con Cl-PEG550 (550-100). En este caso la masa de reacción se introdujo dentro de una membrana de diálisis (tamaño 8000

Da). De esta manera, se consigue lavar el polímero en agua destilada y se elimina el Bu_4NBr , el **CI-PEG** y la DMF presentes en el medio de reacción. A continuación, se liofilizó para eliminar el agua. Finalmente, se pudieron obtener todos los polímeros puros y con buen rendimiento.

Al igual que para las poliamidas no modificadas, las PAAs-g-PEG se caracterizaron mediante ^1H -RMN. En la figura 1.10 se representan los códigos empleados.

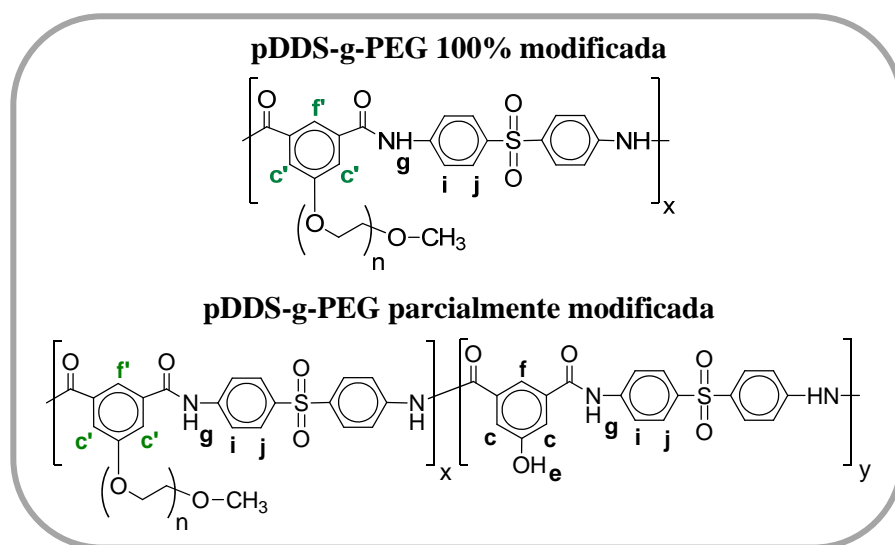


Figura 1.10.- Códigos para la caracterización por ^1H -RMN de las PAAs-g-PEG.

550-100: ^1H RMN (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ , ppm): 10.76 (s, 2H, H_g), 8.11 (s, 1H, $\text{H}_{f'}$), 8.05 (d, 4H, $J=9.1\text{Hz}$, H_j), 7.95 (d, 4H, $J=9.1\text{Hz}$, H_i), 7.74 (s, 2H, $\text{H}_{c'}$), 4.27 (m, 2H, $\text{C}_{ar}\text{O}-\text{CH}_2$), 3.80 (m, 2H, $\text{C}_{ar}\text{OCH}_2-\text{CH}_2$), 3.46 (m, 44H, $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{O}-$), 3.21 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$).

550-75: ^1H RMN (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ , ppm): 10.74 (s, 2H, H_g), 10.27 (s, 0.25H, H_e), 8.11 (s, 0.75H, $\text{H}_{f'}$), 8.03 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 4H, H_j), 7.95 (m, 4.25H, 4H_i y 0.25H, H_f), 7.74 (s, 1.5H, $\text{H}_{c'}$), 7.51 (s, 0.5H, H_c), 4.27 (m, 1.5H, $\text{C}_{ar}\text{O}-\text{CH}_2$), 3.79 (m, 1.5H, $\text{C}_{ar}\text{OCH}_2-\text{CH}_2$), 3.45 (m, 33H, $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{O}-$), 3.19 (s, 2.25H, $-\text{OCH}_3$).

550-50: ^1H RMN (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ , ppm): 10.75 (s, 2H, H_g), 10.29 (s, 0.50H, H_e), 8.11 (s, 0.50H, $\text{H}_{f'}$), 8.03 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 4H, H_j), 7.95 (m, 4.50H, 4H_i y 0.5H, H_f), 7.73 (s, 1H, $\text{H}_{c'}$), 7.53 (s, 1H, H_c), 4.27 (m, 1H, $\text{C}_{ar}\text{O}-\text{CH}_2$), 3.79 (m, 1H, $\text{C}_{ar}\text{OCH}_2-\text{CH}_2$), 3.44 (m, 22H, $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{O}-$), 3.19 (s, 1.5H, $-\text{OCH}_3$).

550-25: ^1H RMN (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ , ppm): 10.74 (s, 2H, H_g), 8.11 (s, 0.25H, $\text{H}_{f'}$), 8.02 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 4H, H_j), 7.94 (m, 4.75H, 4H_i y 0.75H, H_f), 7.73 (s, 0.5H, $\text{H}_{c'}$), 7.51 (s, 0.75H, H_c), 4.27 (m, 0.5H, $\text{C}_{ar}\text{O}-\text{CH}_2$), 3.79 (m, 0.5H, $\text{C}_{ar}\text{OCH}_2-\text{CH}_2$), 3.43 (m, 11H, $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{O}-$), 3.17 (s, 0.75H, $-\text{OCH}_3$).

550-10: ^1H RMN (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ , ppm): 10.74 (s, 2H, H_g), 8.11 (s, 0.10H, H_f), 8.02 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 4H, H_j), 7.93 (m, 4.90H, 4H_i y 0.9H, H_f), 7.73 (s, 0.2H, H_c), 7.50 (s, 1.8H, H_c), 4.26 (m, 0.2H, $\text{C}_{ar}\text{O}-\text{CH}_2$), 3.79 (m, 0.2H, $\text{C}_{ar}\text{OCH}_2-\text{CH}_2$), 3.44 (m, 4.40H, $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{O}-$), 3.17 (s, 0.3H, $-\text{OCH}_3$).

1000-25: ^1H RMN (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ , ppm): 10.74 (s, 2H, H_g), 8.11 (s, 0.25H, H_f), 8.01 (d, $J=8.9\text{Hz}$, 4H, H_j), 7.93 (m, 4.75H, 4H_i y 0.75H, H_f), 7.74 (s, 0.5H, H_c), 7.51 (s, 1.5H, H_c), 4.26 (m, 0.5H, $\text{C}_{ar}\text{O}-\text{CH}_2$), 3.79 (m, 0.5H, $\text{C}_{ar}\text{OCH}_2-\text{CH}_2$), 3.46 (m, 24H, $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{O}-$), 3.21 (s, 0.75H, $-\text{CH}_3$).

1000-10: ^1H RMN (DMSO- d_6 , 400 MHz, δ , ppm): 10.74 (s, 2H, H_g), 8.09 (s, 0.10H, H_f), 8.00 (d, $J=9.0\text{Hz}$, 4H, H_j), 7.91 (m, 4.90H, 4H_i y 0.9H, H_f), 7.71 (s, 0.2H, H_c), 7.48 (s, 1.8H, H_c), 4.27 (m, 0.2H, $\text{C}_{ar}\text{O}-\text{CH}_2$), 3.53 (m, 0.2H, $\text{C}_{ar}\text{OCH}_2-\text{CH}_2$), 3.45 (m, 9.6H, $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{O}-$), 3.19 (s, 0.3H, $-\text{OCH}_3$).

1.2.4.- Caracterización de monómeros, intermedios y poliamidas

Todos los espectros de **resonancia magnética nuclear** se registraron en un espectrómetro de RMN *Varian Inova*, trabajando a 400 MHz para ^1H -RMN y a 100.55 MHz para ^{13}C -RMN, empleando como disolventes cloroformo o dimetilsulfóxido deuterados.

Los **espectros de infrarrojo** por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) se obtienen mediante un espectrómetro *Perkin-Elmer RXI* equipado con un elemento de reflexión interna de diamante. En cada medida se aplica una presión adecuada sobre la muestra depositada sobre la superficie del cristal, y se registran 4 lecturas consecutivas.

Para la determinación de las **viscosidades inherentes** (η_{inh}) de las poliamidas sintetizadas se utilizó un viscosímetro automático *Ubbelohde* a 25 °C y una concentración de polímero $c = 0.5$ g/dL en NMP. El dato de η_{inh} es el resultado de aplicar la siguiente fórmula:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(t/t_0)}{c} \quad (\text{Ec.1.1})$$

donde t es el tiempo que tarda en caer por el capilar la disolución de polímero y t_0 es el tiempo que tarda en caer el disolvente. Cada medida se repite 6 veces y se considera como t y t_0 la media aritmética de las 6 medidas individuales para cada uno.

El **análisis elemental** de los polímeros se llevó a cabo empleando un analizador *Carlo-Erba EA1108*, donde se calienta una pequeña cantidad de muestra (2-4 mg)

previamente pulverizada y convenientemente seca, a 900 °C durante tres minutos en corriente de oxígeno.

La **cromatografía de exclusión por tamaños** (SEC), se llevó a cabo a partir de disoluciones de las PAAs sintetizadas en DMF de concentración 5 mg/ml, utilizando un sistema compuesto por una pre-columna seguida de tres columnas en serie de *PLGel* de 500, 1000 y 10000 Å de diámetro de poro nominal, con flujo de 1mL/min de DMF de grado HPLC, a la que se añade 0.1 % de bromuro de litio para impedir las interacciones polímero-polímero que producirían agregación e influirían en los tiempos de retención de las muestras. Dichas columnas se encuentran situadas dentro de un horno *Perkin Elmer* (70°C). El cromatógrafo determina pesos moleculares absolutos empleando tres detectores: refractómetro *Viscotek VE 3580 RI Detector*, viscosímetro y dispersor de luz (RALS) *Trisec model 270 Dual Detector*. El patrón de calibrado fue de poliestireno, con peso molecular de 66000 g/mol.

1.2.5.- Medidas de Propiedades

El **análisis termogravimétrico** (TGA) se realizó en una termobalanza *TA TGA-Q500* conectada directamente a un ordenador. Las condiciones de análisis fueron las siguientes:

- *Intervalo de temperatura elegido*: 30-800 °C.
- *Velocidad de calentamiento*: Hi-Res a 30 °C/min hasta 800 °C.
- *Peso de la muestra*: entre 2 y 6 mg (muestras en polvo).
- *Atmósfera y flujo de gas de purga*: atmósfera inerte empleando un flujo de nitrógeno de 50 mL/min.

Todas las muestras se secaron convenientemente antes de realizar su termograma.

Las **medidas calorimétricas** se llevaron a cabo en un calorímetro diferencial de barrido *TA DSC-Q2000* conectado directamente a un ordenador. Se emplearon muestras pulverizadas, encapsuladas en portamuestras de aluminio. El registro de los experimentos se realizó bajo flujo de nitrógeno de 50 ml/min a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. El calibrado de temperaturas se hizo utilizando indio y zinc metálicos como patrones. En todas las muestras se efectuó un doble barrido. El primer barrido se efectuó desde la temperatura de inicio seleccionada (50 °C) a 40°C/min hasta una temperatura lo suficientemente elevada como para eliminar las trazas de disolvente y agua absorbida. Se mantuvo esa temperatura final elegida 5 minutos para borrar el efecto memoria, y posteriormente se enfrió la muestra hasta la temperatura de inicio seleccionada donde se mantuvo durante un corto período de tiempo, suficiente para que se estabilice el equipo (2-3 minutos). A continuación se realizó un segundo barrido calentando la muestra a una

velocidad de 20°C/min, hasta una temperatura previa a la degradación del material ($T_{\text{final}} < T_{\text{onset}}$ por TGA), pero suficiente para observar la temperatura de transición vítrea (T_g).

Las pruebas de **solubilidad** se realizaron a una concentración de polímero del 1% (p/v) en: N,N-dimetilacetamida (DMA), N,N-dimetilformamida (DMF), N-metil-2-pirrolidinona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), algunos alcoholes y cloroformo. Las muestras se mantuvieron 24 horas a temperatura ambiente y se anotaron los sistemas polímero-disolvente en los que el polímero estuviera ya disuelto. Las muestras insolubles se calentaron sin exceder el punto de ebullición del disolvente. Además, se llevaron a cabo pruebas de solubilidad de las PAAs modificadas a una concentración de polímero del 1 % (p/v) en agua. Las muestras se mantuvieron 24 horas a temperatura ambiente y las mezclas que transcurrido ese tiempo no se encontraron solubilizadas, se calentaron a 70-80 °C durante varias horas.

Para evaluar la **absorción de agua**, se procedió de la siguiente manera: muestras de 300-400 mg de cada polímero pulverizado se secaron en un desecador a vacío durante 24h y a continuación se colocaron en un recipiente con temperatura y humedad controladas, [25°C y 98 % ($\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{aq})$)] de humedad relativa (RH), durante un periodo suficiente de tiempo para alcanzar el equilibrio de absorción^{88,89}. Mediante una balanza de precisión (± 0.1 mg) se siguió la ganancia en peso del polímero con el tiempo. El porcentaje de ganancia en peso se calcula siguiendo la siguiente ecuación:

$$\%Absorción_{\text{agua}} = \frac{(W_h(t) - W_s)}{W_s} \times 100 \quad (\text{Ec. 1.2})$$

donde: W_h es el peso de la muestra húmeda a un tiempo determinado, t , y W_s el peso inicial de la muestra seca.

Los diagramas de **rayos X** se obtuvieron usando un difractómetro *Bruker modelo D8 Advance* equipado con espejo *Gobel*, tubo de CuK_α $\lambda=1.54$ y detector *Vantec1*. Los difractogramas se midieron a 0.5s/paso en un intervalo de ángulos (2θ) entre 2° y 55°.

Para determinar las **propiedades mecánicas**, se realizaron ensayos de tracción a partir de probetas rectangulares de las membranas preparadas en DMF por evaporación controlada de disolvente. Dichas probetas tienen 5 mm de anchura y 3 cm de longitud y espesores comprendidos entre 70 y 100 micras. Se ha empleado un dinamómetro de extensión vertical *MTS Synergie 200 Universal Testing Machine*, empleando mordazas mecánicas con una distancia entre las mismas de 10 mm y aplicando una velocidad de extensión de 5 mm/min. Se realizaron 5 ensayos por polímero obteniendo un valor promedio de los resultados.

1.3.- Discusión

1.3.1.- Purificación de Monómeros

El primer objetivo de este trabajo ha sido conseguir poliamidas aromáticas altamente hidrófilas y solubles en los disolventes orgánicos habituales. Buscando este objetivo se ha realizado la elección de los monómeros, teniendo en cuenta que la presencia de grupos polares y flexibles en la cadena principal mejora la solubilidad del polímero. Por este motivo se ha elegido la diamina **pDDS** que tiene el grupo sulfona en su estructura, el cual tiene una alta afinidad por el agua. Por el mismo motivo se han elegido el **DABA** y el diácido **5OH**, que contienen grupos $-\text{COOH}$ y $-\text{OH}$ libres respectivamente, capaces de asociarse con las moléculas de agua y aptos para incorporar distintos tipos de sustituyentes laterales. Para poder comparar propiedades con respecto a poliamidas convencionales, la **pDDS** se combinó también con el ácido isoftálico **IPA**.

Los monómeros se purificaron por métodos convencionales, en particular por recristalización en disolventes adecuados y por sublimación, hasta un grado de pureza suficiente para policondensación (>99.5%).

Se ha empleado el análisis termogravimétrico (TGA) para comprobar la ausencia de agua en los monómeros que no han sido sublimados. En la figura 1.11 se muestran, a modo de ejemplo, algunos termogramas de los monómeros usados en las polimerizaciones.

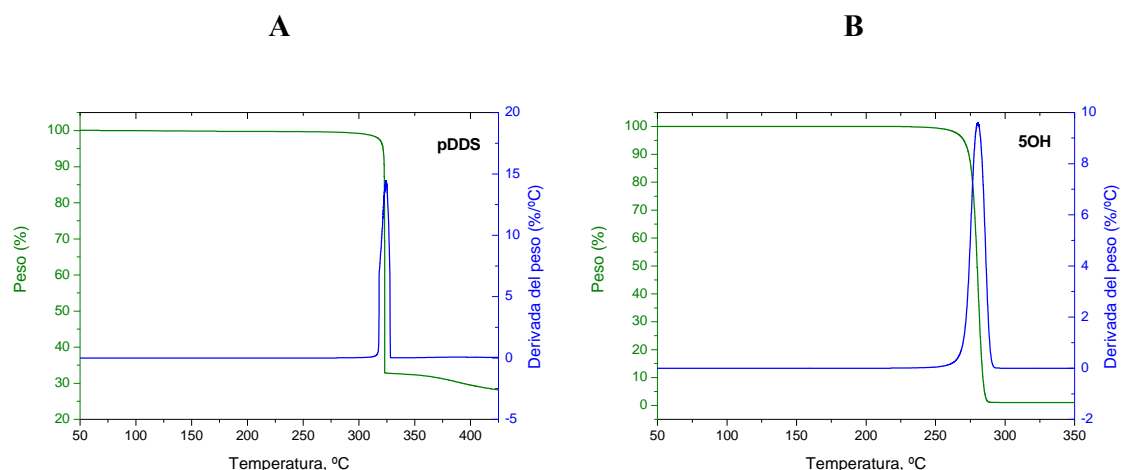


Figura 1.11.- Termogramas de la diamina pDDS (A) y del diácido 5OH (B) recristalizados y secos

Como se puede observar, no aparecen pérdidas de peso asociadas a agua o disolventes, tan solo se aprecia la caída de peso de la volatilización del monómero a 325°C en el caso de la **pDDS** y a 280°C en el caso del **5OH**.

1.3.2.- Preparación de Poliamidas

1.3.2.1.- Policondensación a baja temperatura

Desde 1960 se conoce que el método preferido para la preparación de PAAs es la policondensación en disolución a baja temperatura de diaminas y dicloruros de ácido⁹⁰⁻⁹². Ésta ha sido la técnica usada para la preparación de la poliamida **SDB-DABA**, a partir del ácido 3,5-diaminobenzoico (**DABA**) y el cloruro del ácido 4,4'-sulfonildibenzoico (**Cl-SDB**).

Bowser y colaboradores demostraron que se pueden preparar poliamidas alifáticas con excelentes rendimientos a partir de diaminas sililadas y cloruros de ácido alifáticos⁹³, y poco después, Imai y colaboradores comprobaron que las diaminas trimetilsililadas eran más reactivas frente a dicloruros de ácido que las correspondientes diaminas sin sililar⁹⁴⁻⁹⁶, obteniéndose así polímeros de muy altos pesos moleculares. En nuestro caso, la reacción se ha ensayado con diaminas y con diaminas sililadas y finalmente se ha llevado a cabo con una relación 1:1 de los monómeros en NMP, en ausencia de base y sin sililar, ya que con una exhaustiva purificación de los monómeros, se han alcanzado pesos moleculares suficientemente altos y comparables a las PAAs sintetizadas por los métodos de sililación.

1.3.2.2.- Policondensación a alta temperatura

La policondensación en disolución a baja temperatura no es un método adecuado para la preparación de PAAs a partir de monómeros trifuncionales como es el 5OH; por ello se ha recurrido a la poliamidación directa en disolución a alta temperatura, en presencia de derivados de fósforo que favorecen la amidación directa y no permiten la reacción de esterificación de ácidos con fenoles.

Existen tres patentes de 1997, 2005, y 2009, donde se recoge la síntesis de PAAs lineales derivadas del 5OH mediante policondensación fosforilante, empleando el sistema usado en esta Tesis, que consiste en la policondensación de diaminas y diácidos en disolución a temperaturas del orden de 100°C en presencia de trifenilfosfito (TPP) como agente condensante y piridina (Pir) como catalizador, sin necesidad de proteger el grupo hidroxilo del ácido⁹⁷⁻⁹⁹. Se aconseja la adición de una sal inorgánica (LiCl, CaCl₂) para potenciar la solubilidad de la poliamida. Diferentes trabajos de la bibliografía indican que el método de fosforilación, utilizando dicho sistema condensante, no es un método adecuado para la síntesis de poliésteres aromáticos (poliarilatos) a partir de ácidos dicarboxílicos y difenoles. Higashi y colaboradores mostraron que como promotor de poliesterificación funciona bien el clorofosfato de difenilo (PDP)¹⁰⁰. De hecho, se pueden obtener poliarilatos de alto peso molecular mediante el sistema Pir-PDP, igual que se obtienen poliamidas de

alto peso molecular empleando el sistema Pir-TPP. Asimismo, Ueda fue capaz de preparar PAAs con grupos hidroxilo laterales procedentes del ácido 5-hidroxiisoftálico y de la diamina ODA¹⁰¹, resultado que no sorprende a la luz de otros similares obtenidos por Ogata¹⁰², y Preston^{103,104}. Por lo tanto, la preparación de poliamidas lineales derivadas de este diácido se puede realizar con alto rendimiento a través de un proceso controlado y reproducible mediante policondensación fosforilante utilizando el sistema Pir-TPP.

Anteriormente, en nuestro grupo se han llevado a cabo estudios experimentales de esta reacción de policondensación, en busca de las condiciones óptimas que permitieran diseñar rutas sintéticas para la obtención de PAAs de peso molecular suficiente a partir de diaminas de bajo *pKa*, como es la diaminodifenilsulfona. Se ha demostrado que para conseguir altos valores de viscosidad inherente del polímero se han de añadir los reactivos en un orden determinado, como se representa en la figura 1.12. Se disuelve el diácido en NMP y sobre esta disolución se añade el cloruro de litio y a continuación la piridina. Después, se añade la diamina y por último el TPP, poco a poco a lo largo de 30 minutos, ya que se ha observado que de esta manera los valores de viscosidad son más altos⁹⁹.

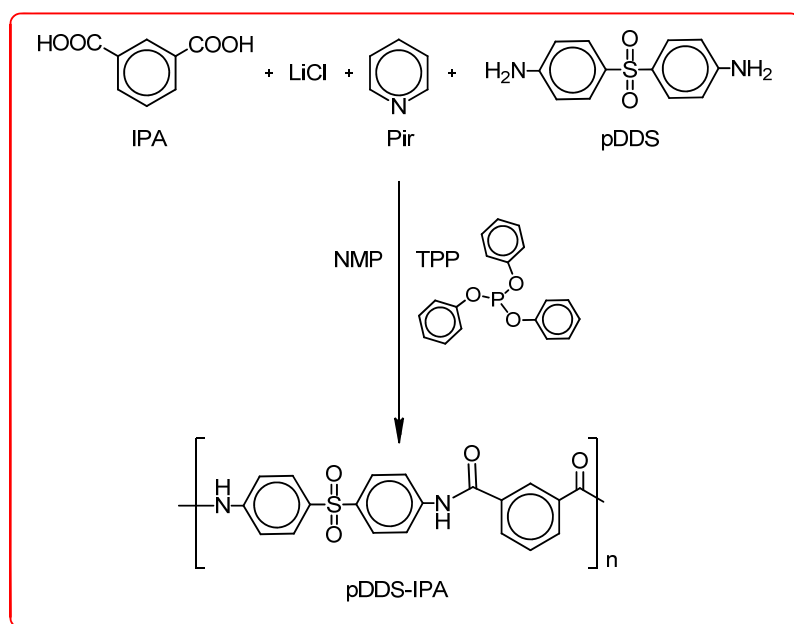


Figura 1.12.- Reacción de policondensación fosforilante entre la diamina pDDS y el diácido IPA esquematizando el orden de adición adecuado.

En ambos casos se empleó NMP como disolvente y una concentración de monómero igual a 0.5 mol/l, 2.2 equivalentes de TPP por equivalente de monómero, los equivalentes de base orgánica por equivalente de monómero señalados en cada caso, y un 5 % (peso/peso de disolvente) de LiCl. Se mantuvo la reacción a una temperatura de 110°C. Es importante señalar que tanto la temperatura como las proporciones de reactivos empleadas son las usadas habitualmente por Yamazaki e Higashi, exceptuando la cantidad

de piridina que estos autores emplean siempre en proporciones muy superiores (piridina/NMP = 0.5-1/2 (v/v))⁷⁰⁻⁷².

1.3.3.- Síntesis de Copolímeros PAA-g-PEG

1.3.3.1.- Preparación de los Cloruros de Polietilenglicol

Para sintetizar los Cl-PEGs, se parte de los PEGs comerciales y se tratan con cloruro de tionilo de la forma descrita en la parte experimental durante unas 6 horas a reflujo¹⁰⁵. Se usan PEGs con pesos moleculares promedio de 550 y 1100 Dalton.

En la figura 1.13 se muestra el esquema de esta reacción.

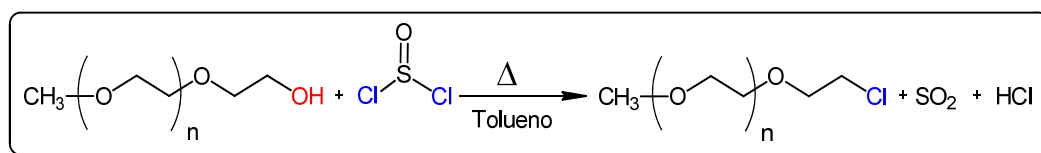


Figura 1.13.- Esquema de la síntesis de los Cl-PEGs.

Tanto en el caso del Cl-PEG 550 como del Cl-PEG 1100 se han obtenido rendimientos prácticamente cuantitativos, y se pudieron aislar estos intermedios con un elevado grado de pureza.

La caracterización por ¹H-RMN de los Cl-PEGs se ha hecho en cloroformo deuterado porque las señales de las distintas partes de la cadena de PEG aparecen más definidos y es más fácil su asignación. Sin embargo, para estar seguros de que la reacción ha terminado, también se hicieron los espectros de ¹H-RMN de los PEGs de partida y de los Cl-PEGs obtenidos en DMSO deuterado, ya que en este disolvente los grupos OH terminales del PEG aparecen como un triplete a 4.55 ppm y desaparecen en el espectro de los Cl-PEGs. Es recomendable usar este disolvente, ya que la señal del hidroxilo no cambia al variar la concentración de PEG o al tener agua o impurezas y está muy separada de la señal de la cadena de PEG. La resonancia en otros disolventes no muestra esta independencia¹⁰⁶. En la figura 1.14 se muestra un ejemplo de los espectros de PEG500 y del Cl-PEG500.

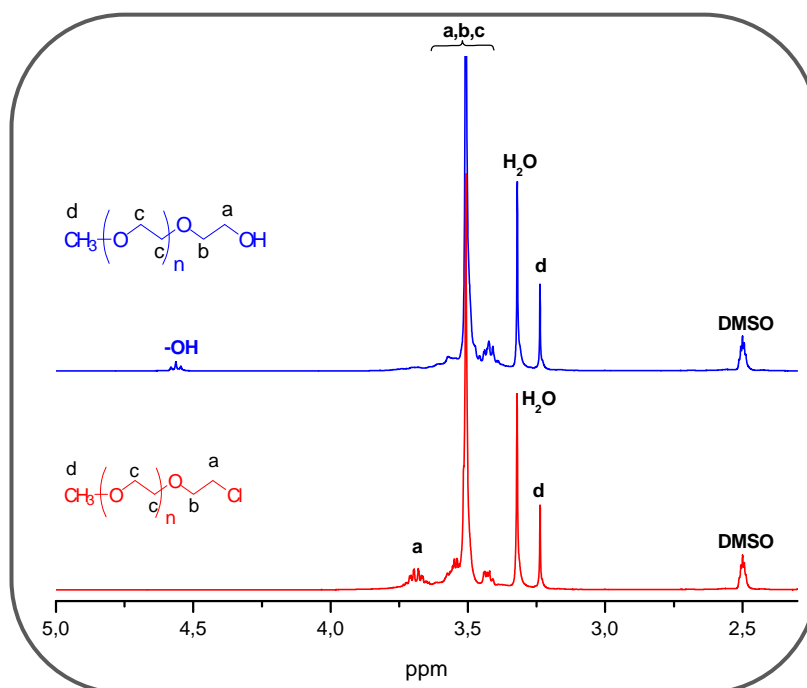


Figura 1.14.- Espectros de ^1H -RMN del PEG550 y del Cl-PEG550

Mediante espectroscopia ATR-FTIR, también se han podido comparar los espectros de los Cl-PEGs con los del alcohol de partida. En la figura 1.15 se observa que en los espectros de los PEGs de partida existe una banda ancha en torno a 3481 cm^{-1} , correspondiente a la banda de tensión H-O, que desaparece en los espectros de los Cl-PEGs. Por otra parte, en los espectros del Cl-PEG, se observa la aparición de dos bandas nuevas en torno a 739 y 664 cm^{-1} , correspondientes a la banda de tensión C-Cl, que no existían en los espectros de los PEGs de partida.

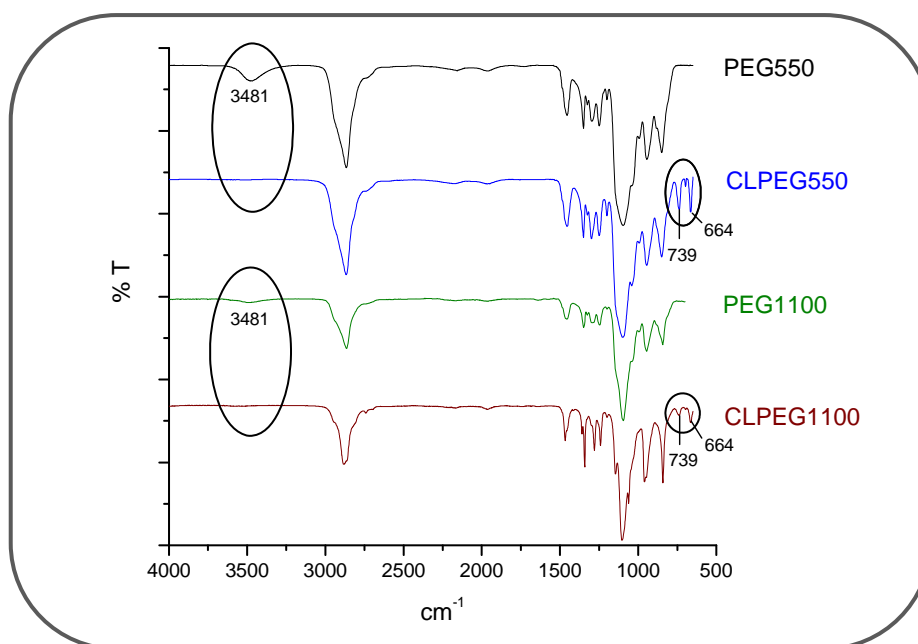


Figura 1.15.- Espectros de ATR-FTIR de los PEGs comerciales, y sus Cl-PEGs derivados.

1.3.3.2.- Reacción de modificación: PAAs-g-PEG

Se han llevado a cabo las reacciones de modificación química de la PAA pDDS-5OH, según la síntesis de Williamson, mediante la que se han sustituido parcial o totalmente los grupos hidroxilo libres por cadenas de polietilenglicol de peso molecular promedio en peso 550 y 1100¹⁰⁷. De esta manera se podrá realizar un estudio completo de la influencia de la estructura con o sin -OH y con o sin secuencias oxietilénicas.

La incorporación de secuencias oxietilénicas como grupos laterales en PAAs solo se había intentado por modificación de alguno de los monómeros de partida, como por ejemplo el ácido 5-hidroxiisoftálico entre otros, pero nunca por incorporación de las cadenas laterales por reacciones de sustitución nucleofílica sobre PAAs funcionalizadas, que diesen lugar a especies que se pueden identificar como copolímeros PAA-g-PEG¹⁰⁸⁻¹¹⁰.

Gracias a trabajos previos de nuestro grupo de investigación, se ha logrado encontrar las condiciones experimentales óptimas que permitiesen la modificación directa del polímero por reacción con los cloruros de etilenglicol sintetizados con elevado rendimiento¹¹¹. La reacción se lleva a cabo en DMF, en presencia de una base, K₂CO₃, y un catalizador de transferencia de fase (PTC)¹¹². La base se usa para desprotonar los grupos OH del polímero y favorecer así su modificación, mientras que el PTC podría favorecer la migración del anión carbonato, o hidrogenocarbonato, de la fase sólida en que se encuentra, a la fase líquida orgánica (DMF), reduciendo además el tiempo de reacción. El catalizador de transferencia de fase que se ha usado es la sal cuaternaria bromuro de tetrabutilamonio (Bu₄NBr).

Las modificaciones de la poliamida pDDS-5OH con el Cl-PEG550 se han llevado a cabo parcial y totalmente. Con el Cl-PEG1100 solo se han llevado a cabo modificaciones parciales, ya que muy altos grados de modificación (>50%) harían al polímero totalmente soluble en agua. Esto, sin embargo, puede resultar interesante para ver cómo el porcentaje de modificación afecta a las propiedades del polímero. En la Introducción del presente capítulo aparecen recogidos todos los acrónimos y la estructura de las PAAs modificadas. (ver figura 1.4 de la Introducción del Capítulo 1).

Se ha comprobado que la reacción es prácticamente cuantitativa, así que se añade una cantidad estequiométrica de Cl-PEG al llevar a cabo la reacción, tal como se refleja en la parte experimental de este trabajo.

Como es lógico, a medida que va aumentando el porcentaje de modificación en el polímero, éste se va haciendo más hidrófilo y además va disminuyendo progresivamente la temperatura de transición vítrea del mismo. Por este motivo, el aislamiento y purificación del polímero modificado con Cl-PEG550 al 100% (550-100), planteó algunos problemas, ya que el polímero resultante es soluble en agua, lo que hace imposible su precipitación en este

medio. Se optó por usar membranas de diálisis para poder lavar el polímero en agua sin que se disolviera. Eligiendo el tamaño de poro adecuado para las membranas de diálisis se puede conseguir la salida de la DMF y de la sal cuaternaria, y de esta manera poder lavar bien el polímero antes de liofilizarlo, para obtener un polímero limpio.

1.3.4.- Caracterización de Poliamidas

1.3.4.1.- Análisis Elemental

El análisis elemental es una técnica destructiva que proporciona el contenido total de C, H, N, S, Br y Cl presente en una muestra. La técnica está basada en la oxidación completa e instantánea de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000°C. Los gases de combustión pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla. Esta técnica es imprescindible para la determinación de la pureza de una muestra y por tanto es necesario que esté libre de disolventes e impurezas, ya que podrían variar los porcentajes de C, H y N. Es además útil para confirmar la fórmula molecular de un compuesto, información que es importante para el resto de las técnicas de caracterización.

En el análisis elemental de las PAAs sin modificar hay una buena concordancia entre los porcentajes teóricos y hallados como se puede observar en la tabla 1.1.

Tabla 1.1.- Resultados del análisis elemental de las PAAs no modificadas.

PAA	Fórmula química	M ₀ (g/mol)	Calculado (%)				Encontrado (%)			
			C	H	N	S	C	H	N	S
pDDS-5OH	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₅ S	394.420	60.60	4.07	7.07	8.09	59.06	4.22	7.05	7.38
pDDS-IPA	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₄ S	378.420	63.14	4.24	7.36	8.43	62.92	4.36	7.10	9.12
SDB-DABA	C ₂₁ H ₁₄ N ₂ O ₆ S	422.430	59.43	3.80	6.60	7.55	58.79	3.88	6.45	7.01

Para las PAAs parcialmente modificadas, se ha calculado el peso molecular de la unidad estructural sumando los pesos moleculares de la unidad modificada y no modificada multiplicados por el porcentaje de modificación en cada caso. Por ejemplo, en el caso de la modificación al 75% con el PEG550 se procederá de la siguiente manera:

$$M_{550_75} = (M_{pDDS_5OH} \times 0.25) + (M_{550_100} \times 0.75) \quad (\text{Ec. 1.3})$$

Como se puede ver en la tabla 1.2, en el caso de las PAAs modificadas también existe una buena concordancia entre los porcentajes teóricos y experimentales, lo que indica que se han alcanzado los grados de modificación buscados en cada caso, aunque para determinar los porcentajes de modificación de manera más rigurosa nos servimos de la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H .

Tabla 1.2.- Resultados del análisis elemental de las PAAs modificadas.

PAA	Fórmula química	M_0 (g/mol)	Calculado (%)				Encontrado (%)			
			C	H	N	S	C	H	N	S
550-100	$\text{C}_{45}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_{17}\text{S}$	937.070	57.55	7.08	2.98	3.41	55.34	7.00	3.15	3.17
550-75	$\text{C}_{38.8}\text{H}_{51.5}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{S}$	801.408	58.32	6.33	4.00	3.83	58.07	6.60	3.99	3.89
550-50	$\text{C}_{32.5}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{S}$	665.745	59.08	5.57	5.02	5.75	58.79	5.85	4.78	5.46
550-25	$\text{C}_{26.3}\text{H}_{26.5}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}$	530.083	59.84	4.82	6.04	6.92	58.14	4.98	5.64	6.67
550-10	$\text{C}_{22.5}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_{6.2}\text{S}$	448.685	60.29	4.37	6.66	7.62	58.11	4.58	6.23	7.23
1000-25	$\text{C}_{32.7}\text{H}_{39.5}\text{N}_2\text{O}_{11.2}\text{S}$	673.255	59.55	5.02	5.77	6.60	58.06	4.69	5.94	6.45
1000-10	$\text{C}_{25.1}\text{H}_{24.2}\text{N}_2\text{O}_{7.5}\text{S}$	505.954	60.18	4.45	6.55	7.49	58.97	4.22	7.04	7.09

1.3.4.2.- Espectroscopía de Infrarrojo (ATR-FTIR)

La espectroscopía de infrarrojo constituye una técnica de caracterización físicoquímica de amplio uso que se basa en la excitación de los modos de vibración de las moléculas por la absorción de la radiación infrarroja.

A cualquier temperatura por encima del cero absoluto, los enlaces químicos entre dos átomos se encuentran en vigorosa vibración. Y estas vibraciones pueden ser de dos tipos: de tensión y de flexión, que se representan en la figura 1.16. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijera, de balanceo, de aleteo y de torsión.

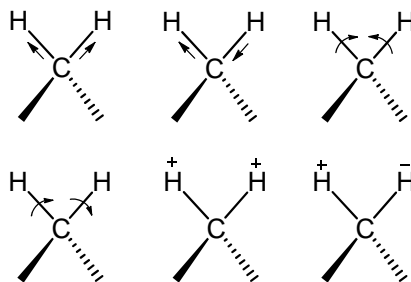


Figura 1.16.- Deformaciones de tensión y flexión del grupo metileno. Las flechas indican movimientos en el plano de la página, y los signos + y -, movimientos en dirección perpendicular a éste, hacia arriba y hacia abajo respectivamente.

La radiación infrarroja está en el mismo intervalo de frecuencias que la molécula en vibración de manera que si se irradia una molécula con radiación IR, ésta absorberá aquellas frecuencias que sean exactamente iguales a las frecuencias de vibración de los distintos enlaces que constituyen la molécula, y esto permite detectar la presencia o ausencia de grupos funcionales.

En el caso particular de los polímeros, las bandas de absorción en IR son más anchas que en moléculas sencillas, debido principalmente a que los efectos electrónicos, acoplamientos, interacciones intermoleculares como enlaces de hidrógeno, etc., causan perturbaciones en las vibraciones y son mucho más numerosos y complejos en las macromoléculas.

Para obtener el espectro de IR de las PAAs sintetizadas se empleó la técnica de espectrometría IR por transformada de Fourier utilizando además el fenómeno de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). Con esta técnica FTIR, en lugar de registrar los datos variando la frecuencia de luz infrarroja monocromática, se guía la luz IR policromática (con todas las longitudes de onda correspondientes al IR medio: $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) a través de un interferómetro. Después de pasar por la muestra, la señal medida da el interferograma. La realización de una transformada de Fourier de la señal descompone ésta en todo el espectro de frecuencias de la misma, dando lugar finalmente a un espectro semejante al de la espectrometría infrarroja convencional. Los espectrofotómetros FTIR son más baratos que los convencionales porque es más simple construir un interferómetro que un monocromador. Además, la medida de un solo espectro es mucho más rápida en esta técnica debido a que la información de todas las frecuencias se obtiene al mismo tiempo. Esto permite hacer múltiples lecturas de una sola muestra y obtener un promedio, lo que aumenta la sensibilidad del análisis. Debido a sus múltiples ventajas, casi todos los espectrómetros modernos de infrarrojo son FTIR.

El principio de la reflectancia total atenuada (ATR) se basa en el fenómeno de la reflexión total interna, y la transmisión de la luz a través de un cristal con un elevado índice de refracción. En el lado exterior del cristal se coloca la muestra a analizar, de este modo la radiación IR reflejada que viaja a través del cristal se ve atenuada, y esta reducción permite registrar el espectro de absorción IR de la muestra (figura 1.17). Para obtener medidas adecuadas mediante ATR es necesario que exista un buen contacto entre la muestra y el cristal, por lo que esta técnica se utiliza sobre todo en líquidos o en sólidos que puedan compactarse contra el cristal aplicando presión, como sería un filme polimérico.

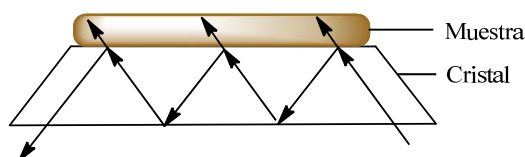


Figura 1.17.- Elemento de reflexión interna empleado en espectroscopia IR basada en el fenómeno de reflectancia total atenuada (ATR).

En los espectros de IR de todas las poliamidas de este trabajo se pueden encontrar las siguientes bandas correspondientes a las *frecuencias de vibración fundamental* de los principales grupos presentes en los polímeros.

N-H_{st} entre 3500-3300 cm⁻¹.

O-H_{st} entre 3500-3200 cm⁻¹, en polímeros suele ser ancha y a menudo numerosas bandas.

C_{ar}-H_{st} entre 3080-3030 cm⁻¹, a menudo numerosas bandas.

C=O_{st} simétrica entre 1680-1670 cm⁻¹.

C_{ar}-C_{ar} entre 1625-1575 cm⁻¹ y entre 1525-1475 cm⁻¹ (en esta misma zona aparece una banda débil de N-Hδ entre 1650-1590 cm⁻¹).

R-SO₂-R_{st} asimétrica entre 1400-1290 cm⁻¹ y st simétrica entre 1170-1110 cm⁻¹.

O-H_δ en el plano de vibración, entre 1450-1200 cm⁻¹.

C-N_{st} en torno a 1250 cm⁻¹.

C_{ar}-H_δ en el plano de vibración, entre 1250-950 cm⁻¹.

C-O_{st} entre 1260-970 cm⁻¹.

N-H_δ entre 850-700 cm⁻¹, de intensidad media.

C_{ar}-H_δ fuera del plano de vibración, entre 900-650 cm⁻¹, más de una banda.

O-H_δ fuera del plano de vibración, a <700 cm⁻¹, de intensidad media.

Además de las bandas de vibración típicas de la estructura sin modificar, aparecen otras bandas propias de la estructura modificada:

OC-H_{2st} entre 2880-2840 cm⁻¹, a menudo múltiples bandas.

C-H_{3δ} asimétrica y **C-H_{2δ}** entre 1470-1430 cm⁻¹.

C_{ar}-O-C_{alifst} asimétrica entre 1275-1200 cm⁻¹.

C_{ar}-O-C_{alifst} simétrica entre 1075-1000 cm⁻¹, a veces múltiples bandas.

CH₂-O-CH_{2st} asimétrica entre 1150-1085 cm⁻¹.

En la figura 1.18 se comparan los espectros de las PAAs: pDDS-IPA, pDDS-5OH y SDB-DABA. Se puede observar que los espectros de las PAAs pDDS-5OH y SDB-DABA tienen dos bandas adicionales con respecto del espectro de la pDDS-IPA. Una banda en torno a 1440 cm⁻¹ que se asocia a la deformación en el plano de vibración del enlace O-H del fenol y del ácido carboxílico, y otra banda en torno a 1000 cm⁻¹ que se podría asignar a la vibración de tensión del enlace C-O.

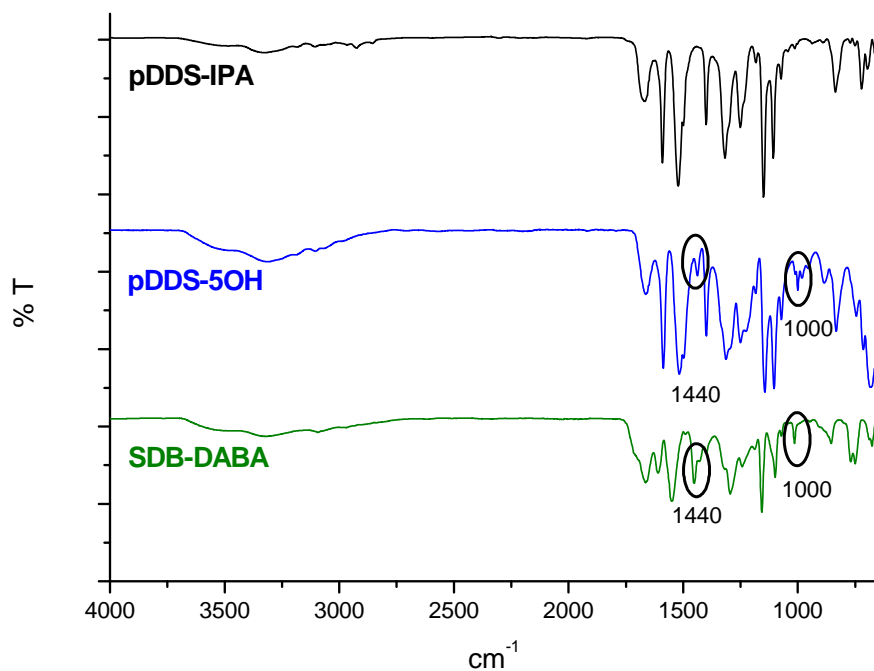


Figura 1.18.- Espectros de IR de las PAAs: pDDS-IPA, pDDS-5OH y SDB-DABA

En la figura 1.19 se comparan los espectros de las PAAs modificadas al 25% con Cl-PEG550 y Cl-PEG1100 con respecto de la poliamida sin modificar pDDS-5OH.

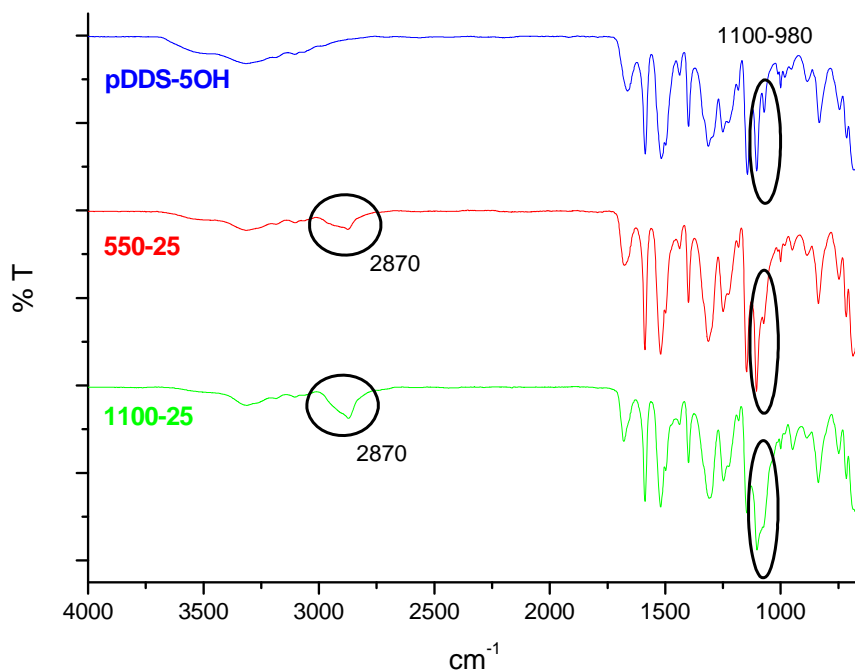
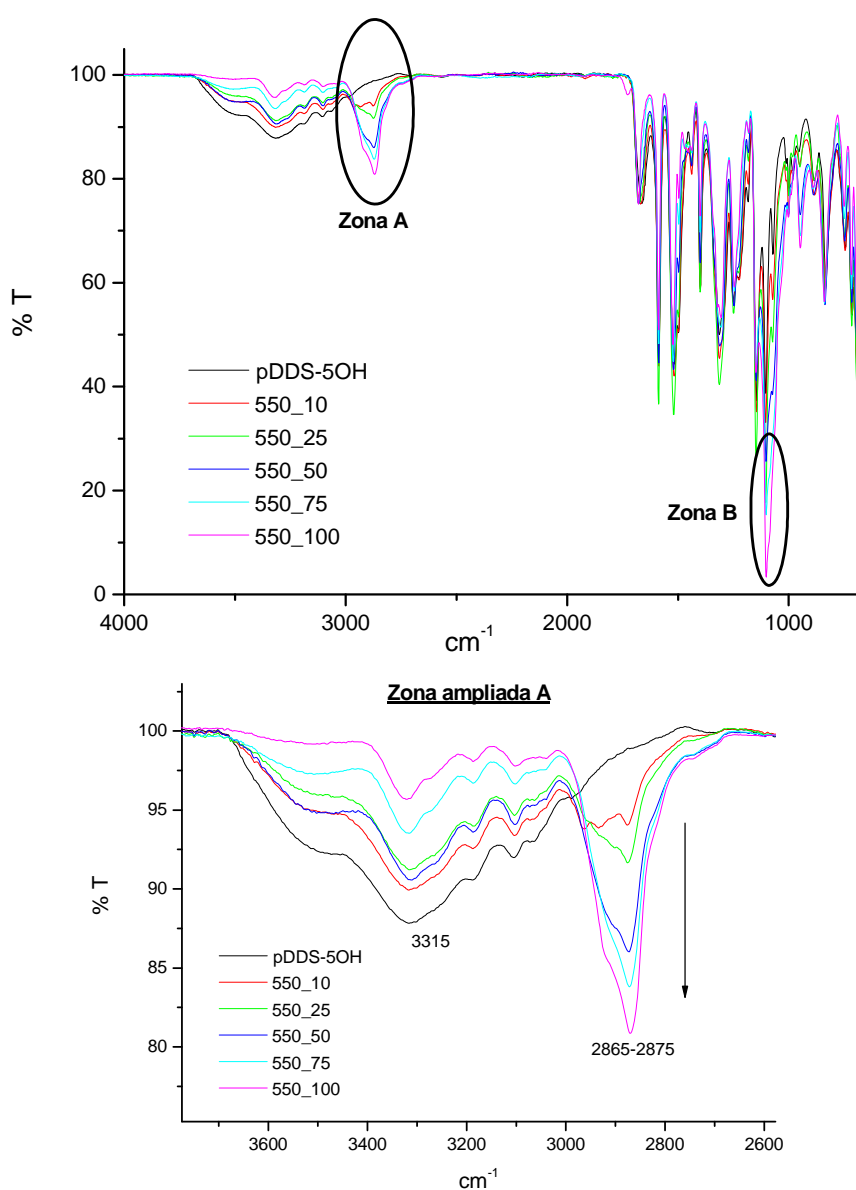


Figura 1.19.- Comparación de Espectros de IR de las PAAs 550-25, 1100-25 y pDDS-5OH.

Se observa claramente cómo aumenta la intensidad de la banda en torno a 2870 cm^{-1} , y la intensidad de las bandas en torno a 1100 y 980 cm^{-1} , siguiendo la tendencia $1100-25 > 550-25 > \text{pDDS-5OH}$. Es decir, que para el mismo grado de modificación, la intensidad de las bandas de vibración debidas a las secuencias oxietilénicas laterales aumenta conforme aumenta el número promedio de unidades $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]$.

Cuando se comparan espectros de los polímeros con distinto grado de modificación para el mismo número de unidades promedio, también se observa una mayor intensidad de las bandas propias de las secuencias oxietilénicas incorporadas al aumentar el grado de modificación. En la figura 1.20 puede observarse que las bandas siguen la siguiente tendencia claramente $(550-100) > (550-75) > (550-50) > (550-25) > (550-10)$.



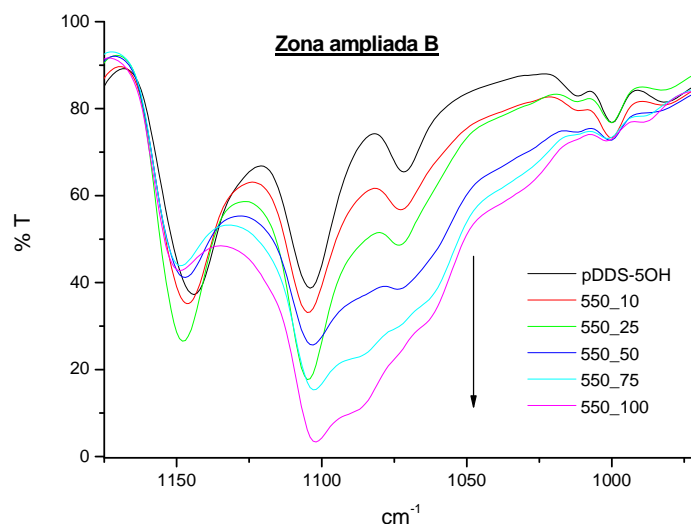


Figura 1.20.- Espectros de IR de las PAAs modificadas en diferentes grados con Cl-PEG-550.

Para los polímeros modificados con secuencias oxietilénicas de 1100, en la figura 1.21 se observa la misma tendencia: (1000-25) > (1000-10).

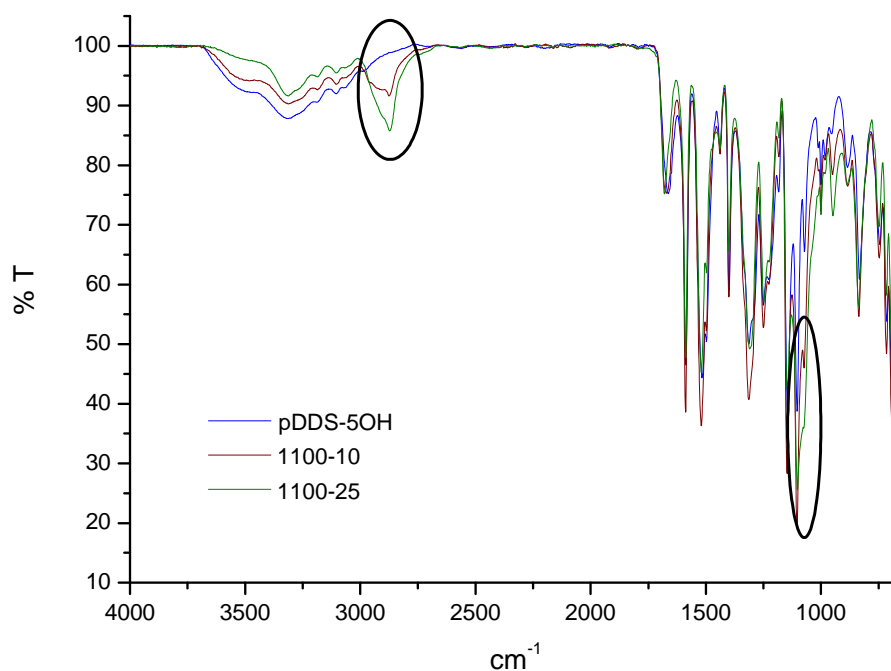


Figura 1.21.- Espectros de IR de las PAAs modificadas en diferentes grados con Cl-PEG-1100.

1.3.4.3.- Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C (^1H -RMN y ^{13}C -RMN)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) tiene su origen en la tendencia que tienen determinados núcleos atómicos de orientarse bajo la acción de un campo magnético y permanecer en este estado de mínima energía. La pérdida de orientación provocada por la irradiación con ondas de radio produce una absorción de energía a frecuencias específicas dependientes del entorno magnético en que se encuentra cada núcleo. Sólo los núcleos que tienen asociados un momento magnético son sensibles al campo magnético aplicado. De ellos sólo una media docena tienen interés analítico. En el análisis orgánico la mayoría de estudios se basan en el análisis de los núcleos de ^1H y ^{13}C .

La técnica de RMN se utiliza como complementaria a la espectroscopía infrarroja y constituye actualmente una de las técnicas de caracterización más útiles y empleadas para confirmar la estructura de los polímeros orgánicos.

Un ejemplo de ^1H -RMN y de ^{13}C -RMN para el polímero pDDS-5OH se muestra en la figura 1.22, en la que se observa cómo todas las señales del espectro se han podido asignar a los hidrógenos y carbonos presentes en la unidad estructural del polímero.

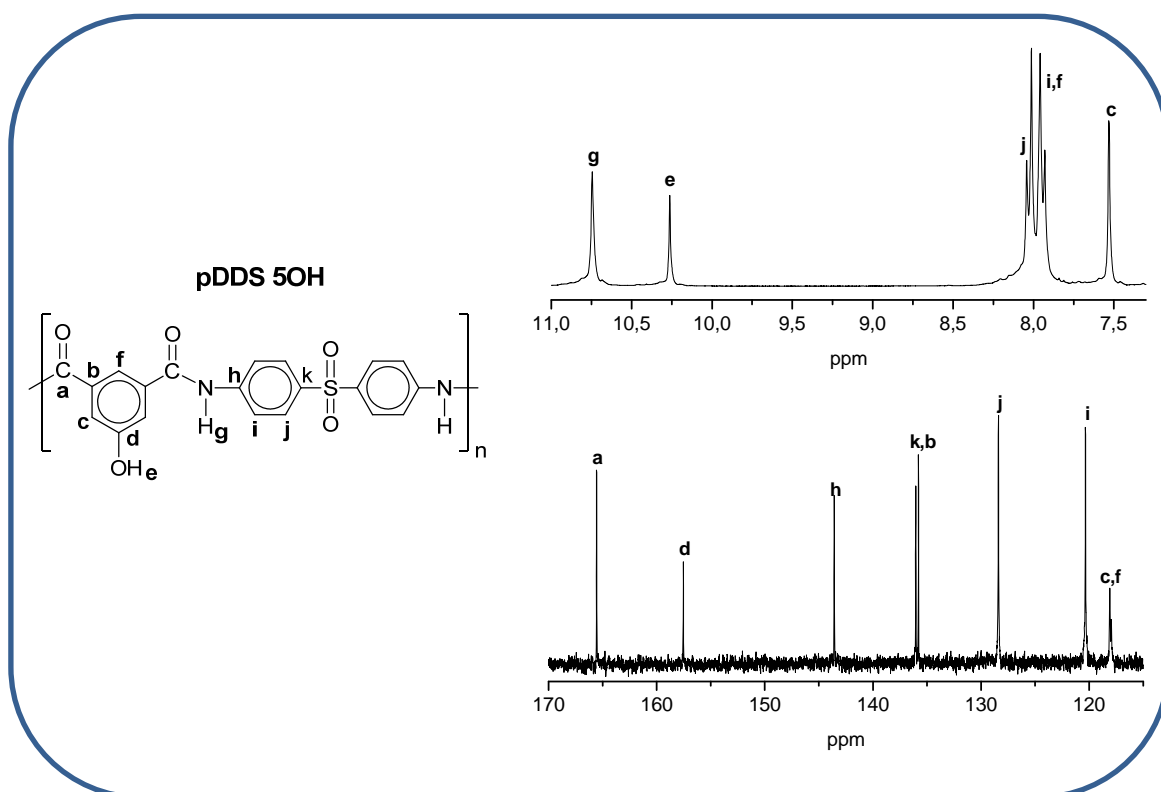


Figura 1.22.- Espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del polímero pDDS-5OH

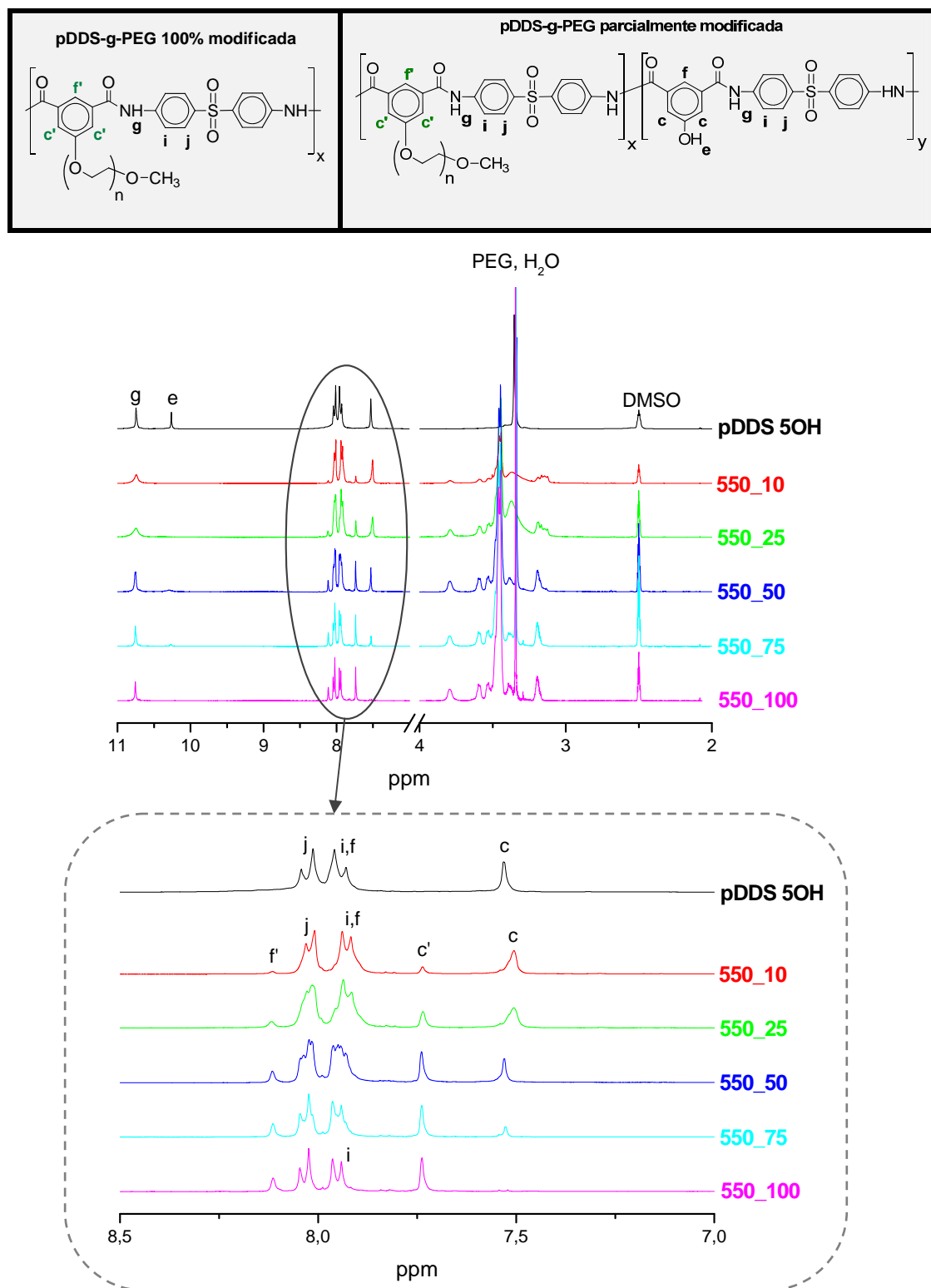


Figura 1.23.- Comparativa de los espectros del polímero pDDS-5OH con sus modificaciones con el Cl-PEG550

En la figura 1.23 se comparan los espectros del polímero pDDS-5OH con sus modificaciones con el Cl-PEG550. Como se puede observar en la ampliación, al modificar el polímero, aparecen las señales: **f'** (protón del anillo aromático en la posición *para* con

respecto de la cadena de PEG anclada en la parte modificada, en torno a 8.11 ppm) y **c'** (protón del anillo aromático en la posición *orto* con respecto de la cadena de PEG anclada en la parte modificada, en torno a 7.73 ppm). Además, al aumentar el grado de modificación, la señal **c** (protón del anillo aromático en la posición *orto* con respecto del –OH, en torno a 7.51 ppm) va haciéndose cada vez más débil, a la vez que la señal **c'** va haciéndose más intensa.

A partir de las integrales de las señales **c** y **c'** de las distintas PAAs modificadas, se pueden calcular los porcentajes de modificación reales alcanzados para cada caso. Estos porcentajes se reflejan en la tabla 1.3.

Tabla 1.3.- Porcentajes de modificación alcanzados según los análisis de ¹H-RMN para las PAAs modificadas.

PAA	% modificación
550-100	100
550-75	73
550-50	52
550-25	26
550-10	12
1000-25	24
1000-10	12

Se observa que los % de modificación alcanzados son en todos los casos muy aproximados a los % teóricos previstos, lo que hace pensar que las condiciones de reacción están bien optimizadas y el rendimiento de la reacción es prácticamente cuantitativo.

1.3.4.4.- Viscosidad Inherente

La viscosidad es la propiedad de todo fluido que caracteriza su comportamiento de flujo. Puesto que la viscosidad está relacionada con el rozamiento interno del fluido, la mayor o menor viscosidad es consecuencia de la facilidad con que las partículas que lo constituyen se deslizan unas respecto a otras.

En el caso de disoluciones, lo que interesa es conocer el incremento de viscosidad como consecuencia de la presencia de soluto. La **viscosidad relativa**, η_r , se define como el cociente entre la viscosidad de la disolución, η , y la viscosidad del disolvente puro, η_0 .

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (\text{Ec. 1.4})$$

Puesto que la viscosidad representa la resistencia al flujo de un líquido o disolución a través, por ejemplo, de un capilar, se determina fácilmente a partir de la medida del tiempo de flujo en viscosímetros capilares. Si el capilar es suficientemente fino, la viscosidad del líquido o de la disolución viene dada por la aproximación:

$$\eta = A \times t \times \rho \quad (\text{Ec. 1.5})$$

donde A es una constante típica del viscosímetro, t es el tiempo total de flujo a través del capilar y ρ es la densidad del líquido o de la disolución considerada. De esta forma, y siempre que se trate de disoluciones diluidas, se puede decir que la *viscosidad relativa*:

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (\text{Ec. 1.6})$$

Además, la viscosidad de una disolución diluida se puede expresar en potencias de la concentración de soluto:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + [\eta]c + k''[\eta]^2 c^2 + \dots \right) \quad (\text{Ec. 1.7})$$

donde $[\eta]$ se conoce como **viscosidad intrínseca**¹¹³, representa el incremento de la viscosidad por molécula de soluto y viene dada por la ecuación siguiente:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \cdot c} \quad (\text{Ec. 1.8})$$

Si se considera la expresión de la viscosidad de una disolución diluida en función de la $[\eta]$, y se desprecian los términos superiores, la *viscosidad relativa*:

$$\eta_r = 1 + [\eta]c + k''[\eta]^2 c^2 \quad (\text{Ec. 1.9})$$

Finalmente Kraemer llega a la expresión siguiente:

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + k''[\eta]^2 c \quad (\text{Ec. 1.10})$$

Teniendo en cuenta la **Ec. 1.6**, entonces:

$$\frac{\ln \frac{t}{t_0}}{c} = [\eta] + k''[\eta]^2 c \quad (\text{Ec. 1.11})$$

Se define el primer término de la igualdad como **viscosidad inherente**, η_{inh} , de una disolución de polímero.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \frac{t}{t_0}}{c} \quad (\text{Ec. 1.12})$$

donde t es el tiempo que tarda en caer por el capilar del viscosímetro un determinado volumen de disolución de polímero de concentración c , y t_0 es el tiempo que tarda en caer el mismo volumen de disolvente puro.

La viscosidad de un polímero depende del peso molecular alcanzado en la polimerización y de la disposición de las cadenas macromoleculares en disolución o la interacción polímero-disolvente. Debido a esto, la viscosidad no se puede tomar como una medida directa del peso molecular del polímero. Aunque para polímeros de estructura similar disueltos en el mismo disolvente bajo idénticas condiciones, se puede realizar un estudio comparativo de pesos moleculares a través de sus η_{inh} . Esto es lo que se ha hecho en este trabajo.

Para medir las η_{inh} se ha empleado un viscosímetro Ubbelohde sumergido en un baño de agua termostatzado a 25°C. En todos los casos se ha usado una concentración de polímero de 0.5 g/dL en NMP. Los datos de η_{inh} obtenidos para todas las especies sintetizadas se recogen en la tabla 1.4.

Tabla 1.4.- Viscosidades inherentes de las PAAs sintetizadas.

PAA	$\eta_{inh}/\text{dLg}^{-1}$
SDB-DABA	0.68
pDDS-IPA	0.61
pDDS-5OH	0.57
550-10	0.48
550-25	0.43
550-50	0.44
550-75	0.44
550-100	0.38
1100-10	0.45
1100-25	0.40

Se puede observar que las poliamidas SDB-DABA, pDDS-IPA y pDDS-5OH tienen viscosidades inherentes parecidas. Esto quiere decir que estos polímeros tendrán pesos moleculares semejantes, con los que posteriormente fabricar membranas que puedan ser comparables. Se aprecia también que las PAAs modificadas con Cl-PEGs tienen en todos los casos una menor viscosidad inherente respecto de la poliamida de partida (pDDS-5OH). Este resultado está relacionado con el hecho de que la introducción de cadenas laterales de

PEG induce un comportamiento hidrodinámico muy diferente al de una poliamida aromática. Cabe destacar la poliamida 550-100, cuyo valor de viscosidad es bastante más bajo que el resto, ya que al tener un gran porcentaje de PEG, seguramente es capaz de sufrir algún fenómeno de micelación por su carácter anfifílico.

1.3.4.5.- Peso Molecular Promedio mediante Cromatografía de Exclusión por tamaños (SEC)

Con objeto de obtener información sobre los pesos moleculares de los polímeros y sobre su distribución, se ha recurrido a la cromatografía de exclusión por tamaños, que permite separar los polímeros en función de su tamaño molecular en disolución, y por ello, indirectamente en función de su peso molecular.

En particular se ha recurrido a un sistema de triple detección, que emplea un detector de concentración (índice de refracción), un viscosímetro automático y un dispersor de luz.

El dispersor de luz proporciona una medida directa del peso molecular absoluto, lo que elimina la necesidad de calibrar las columnas, que ha sido siempre el principal problema de la cromatografía de exclusión convencional.

El viscosímetro proporciona una medida directa de la viscosidad intrínseca y permite la determinación de tamaño molecular, conformación y estructura.

El detector de índice de refracción permite medir la concentración, lo que es necesario para la determinación de peso molecular y viscosidad intrínseca.

Contrariamente a lo que ocurre en la SEC convencional, donde es necesario utilizar una serie de patrones que cubra el intervalo de pesos moleculares del sistema de columnas, en este caso, el uso de un simple patrón de distribución estrecha de pesos moleculares permite determinar las constantes del instrumento y el sistema de detectores así como corregir los efectos de ensanchamiento y desplazamiento de picos entre unos detectores y otros.

En la figura 1.24 se muestran como ejemplo de los resultados obtenidos las respuestas del detector de índice de refracción (IR) de la serie de polímeros modificados con PEG-550. Además, en la figura 1.25 se presenta la respuesta de los tres detectores en el caso del polímero 550-50. En todos los casos se observa en la zona de altos tiempos de elución (bajos pesos moleculares) un pico que se ha atribuido a la formación de oligómeros cíclicos, tan característica de la síntesis de polímeros de condensación. Se observa además que el pico principal aparece a un volumen de elución constante, mientras que la curva se va

desplazando a la zona de altos pesos moleculares, como consecuencia del aumento de peso molecular que se produce al modificar el polímero. El comportamiento del 550-100 es diferente, pero debe tenerse en cuenta, de una parte que el polímero está completamente modificado, lo que hace que su comportamiento sea diferente de los demás polímeros, y de otra que este polímero ha sido aislado por diálisis, ante la imposibilidad de aislarlo por precipitación, como los demás casos, dada su alta solubilidad en agua.

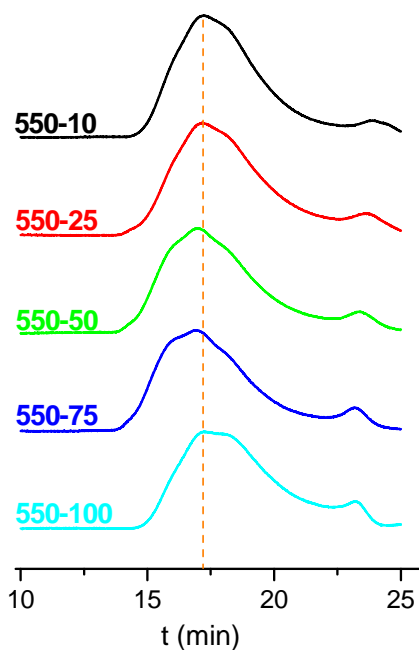


Figura 1.24.- Respuesta del detector de índice de refracción (IR) en la serie de polímeros modificados con PEG-550.

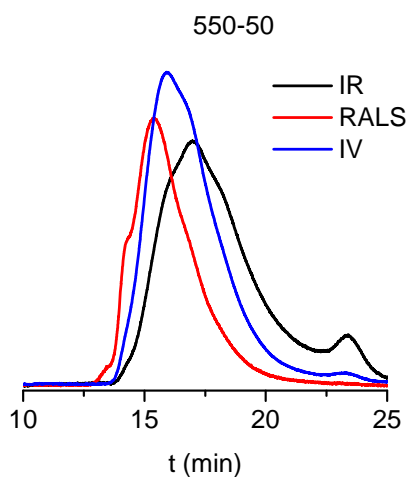


Figura 1.25.- Respuesta de los tres detectores: índice de refracción (IR), dispersión de luz de ángulo recto (RALS) y viscosimetría (IV) del polímero modificado 550-50

A partir del análisis combinado de los cromatogramas, se obtienen los valores de pesos moleculares y de las viscosidades intrínsecas de los polímeros, que se han representado en la tabla 1.5.

Tabla 1.5.- Datos de pesos moleculares y polidispersidades de los diferentes polímeros, obtenidos por análisis combinado de la respuesta de los tres detectores.

	M_n (Daltons)	M_w (Daltons)	M_w/M_n	$\eta_{intrínseca}$ (dl/g)
pDDS-5OH	20100	50900	2.5	0.75
550-10	27600	51200	1.9	0.52
550-25	30000	67600	2.3	0.47
550-50	26000	86200	3.3	0.47
550-75	31000	96000	3.1	0.49
550-100	33300	72600	2.2	0.37
1100-10	25000	50500	2.0	0.43
1100-25	28000	56000	2.0	0.45

Se observa el aumento del peso molecular, principalmente del promedio en peso, con el grado de modificación, lo que conduce a un aumento del índice de polidispersidad (M_w/M_n) excepto, de nuevo, en el caso del 550-100, consecuencia del diferente método de aislamiento utilizado.

Por último, en la figura 1.26 se muestran las distribuciones de peso molecular calculadas para algunos de los polímeros modificados y el polímero de referencia. Puede apreciarse la anchura de las distribuciones y el desplazamiento hacia mayores pesos moleculares que ya hemos comentado, excepto en el caso del polímero 550-100, lo que de nuevo debe atribuirse al método de aislamiento de este polímero.

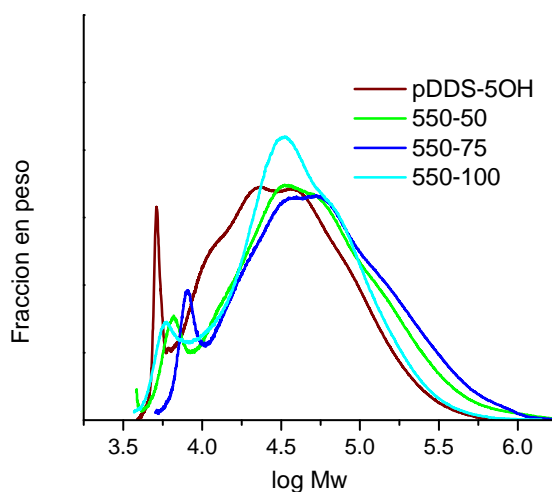


Figura 1.26.- Curvas de distribución de pesos moleculares de diversos polímeros modificados y del polímero de referencia.

1.3.5.- Propiedades de Poliamidas

1.3.5.1.- Solubilidad

Existen varios parámetros que influyen en la solubilidad de un polímero: la concentración de la disolución, la estructura química, la temperatura, el tamaño de las cadenas del polímero y su conformación y el disolvente o concretamente el grado de similitud entre disolvente y soluto.

La disolución de un polímero es un proceso que ocurre en dos etapas. En la primera, las moléculas de disolvente se difunden lentamente dentro del polímero provocando un hinchamiento del mismo. Si las fuerzas intramoleculares polímero-polímero son lo suficientemente grandes, el proceso de disolución puede detenerse y no se llega a disolver completamente. En el caso de que estas fuerzas puedan superarse por la formación de interacciones intensas polímero-disolvente, tendrá lugar la segunda etapa de la disolución. En ésta, el polímero hinchado se disgrega gradualmente originando una verdadera disolución.

Aunque lo deseable sería el uso de disolventes con baja temperatura de ebullición, baratos, y que no planteen problemas ecológicos, es complicado encontrar disolventes de estas características para poliamidas aromáticas de estructura rígida.

El procedimiento seguido en este trabajo para realizar las pruebas de solubilidad consiste en depositar 10 mg del polímero en un tubo de ensayo al que se añade 1 ml de disolvente. Se agita durante unos minutos y se examina para ver si se logra la disolución o cambia el aspecto del polímero. Si no se aprecian cambios a temperatura ambiente, se repite el ensayo calentando el tubo de ensayo a una temperatura que no exceda la temperatura de ebullición del disolvente y se realizan las mismas observaciones.

Dichas pruebas de solubilidad se llevaron a cabo con: N,N-dimetilacetamida (DMA), N,N-dimetilformamida (DMF), N-metil-2-pirrolidinona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), cloroformo y algunos alcoholes (etanol, i-propanol, butanol). Las poliamidas SDB-DABA, pDDS-IPA y pDDS-5OH fueron solubles a temperatura ambiente en DMA, DMF, NMP y DMSO y no presentaron ninguna solubilidad en cloroformo y en los alcoholes, ni siquiera en caliente.

Las PAAs modificadas fueron solubles en DMA, DMF, NMP, y DMSO, e insolubles incluso en caliente en cloroformo. Además, las poliamidas 550-75 y 550-100 fueron solubles en etanol, butanol y en mezclas de estos alcoholes con agua. En este caso, también se llevaron a cabo las pruebas de solubilidad en agua. Se comprobó que la poliamida 550-100 se disuelve en agua. Este hecho era de esperar, pues el polímero de esta modificación concreta se tuvo que aislar del medio de reacción con el uso de una membrana

de diálisis, pues no coagulaba en agua. Además, este polímero es el que tiene mayor cantidad de secuencias oxietilénicas capaces de interaccionar con las moléculas de agua. Como regla general se puede decir que, a mayor número de unidades $[\text{OCH}_2\text{CH}_2]$ presentes en el polímero, mayor es su capacidad para formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua, y mayor será su solubilidad en este medio. Sin embargo, según trabajos previos realizados en el grupo de investigación, si el número de unidades $[\text{OCH}_2\text{CH}_2]$ es 1, 2 ó 3, el aumento o disminución en la hidrofilia del polímero no siguen una tendencia clara, pues las interacciones de estos grupos con las moléculas de agua compiten con las interacciones de ellos mismos con los grupos polares de la poliamida.

1.3.5.2.- Resistencia Térmica mediante Análisis Termogravimétrico (TGA)

La determinación de la estabilidad térmica de los polímeros se realiza generalmente mediante un análisis termogravimétrico, (TGA). Con esta técnica se detectan los cambios de peso que tienen lugar en una muestra sometida a un determinado tratamiento térmico en una atmósfera controlada, que puede ser inerte u oxidante.

Los experimentos pueden realizarse midiendo el cambio de peso de la muestra al aumentar la temperatura a una velocidad constante (análisis dinámico), o bien manteniendo constante la temperatura y midiendo los cambios que ocurren a lo largo del tiempo (análisis isotérmico). En este trabajo se ha utilizado la termogravimetría dinámica, Hi-Res a $30^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 800°C , con muestras de 2-6 mg y bajo atmósfera de nitrógeno.

El mecanismo de degradación térmica característico en polímeros de condensación es la descomposición al azar, que se origina por la ruptura aleatoria de enlaces en las cadenas macromoleculares y la formación de fragmentos que son volátiles y escapan o que pueden unirse a macroradicales generando fragmentos más grandes y que no degradan hasta alcanzar temperaturas suficientemente elevadas y con ellas su carbonización.

El parámetro que *a priori* condiciona la resistencia térmica de un polímero es la energía de los enlaces presentes en la estructura química del mismo. La presencia de enlaces de alta energía de disociación aporta una elevada resistencia térmica al polímero, como es el caso de los enlaces sp^2 C-C conjugados en anillos aromáticos. En cambio, la presencia de enlaces lábiles, disminuye la resistencia térmica del polímero y dar lugar a una descomposición rápida del mismo. En la tabla 1.6 se muestran las energías de los enlaces más habituales que se encuentran en las poliamidas de este trabajo¹¹⁴.

Tabla 1.6.- Energías de los enlaces más habituales en las PAAs de esta memoria.

Enlace	E _{enlace} (KJ/mol)	Enlace	E _{enlace} (KJ/mol)
C—H	413	N—H	391
HC—CH	280-370	O—H	467
C—N	305	C=O	799
C—O	358	S=O	465
C—S	259	C_{Ar}—C_{Ar}	662

Generalmente, lo que ocurre al aumentar la temperatura, en primer lugar, es una pérdida de productos volátiles, de agua o gases absorbidos y de componentes de bajo peso molecular, como impurezas. A temperaturas aún mayores, tiene lugar la degradación generalizada del polímero, alcanzándose su carbonización si la temperatura se eleva suficientemente y la atmósfera donde se realiza el experimento es inerte.

Debido a los enlaces amida, así como a otros sustituyentes polares, las PAAs sintetizadas en este trabajo absorben cantidades significativas de humedad. Por ello, se tuvo que realizar un tratamiento térmico previo para asegurar la eliminación de la mayor parte de la humedad presente en las muestras. De esta manera se detectaron pequeñas pérdidas de peso entre 50-150°C en las curvas de TGA. En este caso, dependiendo de si el polímero porta o no cadenas oxietilénicas en su estructura y de la longitud de estas cadenas, el tratamiento térmico varía, para evitar posibles degradaciones.

En la tabla 1.7 se muestran los valores de $T_{2\%}$ y $T_{5\%}$ (temperaturas a las que la muestra pierde un 2 y un 5% de su peso), T_{\max} (las temperaturas de los máximos de degradación obtenidos de la curva diferencial) y el % de residuo carbonado a 800°C para las PAAs sin modificar. Se comprueba que la estabilidad de las tres poliamidas es muy similar, ya que todas ellas empiezan a degradarse a temperaturas en torno a los 370-400 °C. Esto se debe a que todas las PAAs están formadas por los mismos tipos de enlace.

Tabla 1.7.- $T_{2\%}$, $T_{5\%}$, T_{\max}^1 , T_{\max}^2 y $R_{800^\circ\text{C}}$ de las PAAs sintetizadas sin modificar.

Polímero	$T_{2\%}$ (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	T_{\max}^1 (°C)	T_{\max}^2 (°C)	T_{\max}^3 (°C)	$R_{800^\circ\text{C}}$ (%)
pDDS-IPA	410	422	-	422	505	54
pDDS-5OH	379	410	387	-	490	52
SDB-DABA	381	414	-	423	515	56

Se puede observar que los valores de $T_{2\%}$ y $T_{5\%}$ son un poco más bajos en las poliamidas pDDS-5OH y SDB-DABA.

En la figura 1.27 se presentan las curvas termogravimétricas para las 3 PAAs sin modificar.

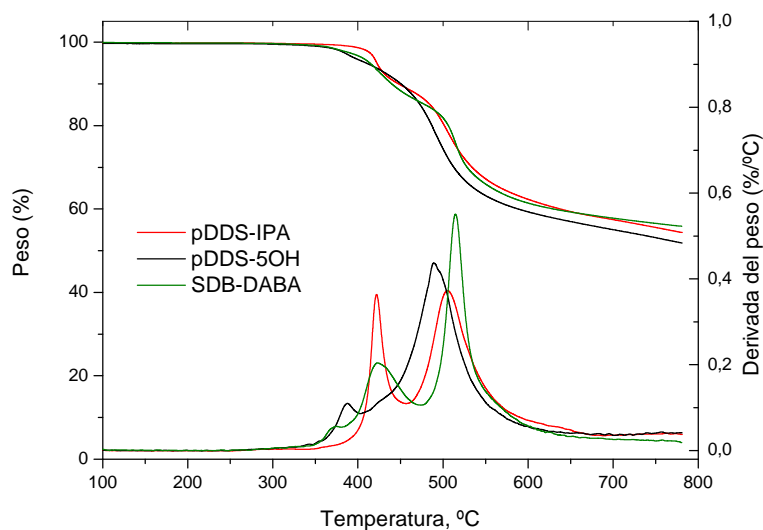


Figura 1.27.- Termogravimetrías de las PAAs sin modificar.

En el caso de la poliamida pDDS-IPA se observan dos escalones bastante diferenciados. Teniendo en cuenta estudios previos de este polímero mediante un análisis termogravimétrico acoplado a espectrómetro de masas, se puede afirmar que el primer escalón es debido a la ruptura térmica de los enlaces $C-SO_2$. Esto tiene sentido, ya que la energía de enlace del grupo sulfona es la más baja de los enlaces presentes en estas poliamidas, según se recoge en la tabla 1.6. El segundo escalón, se puede atribuir a la descomposición generalizada de la cadena.

Las poliamidas pDDS-5OH y la SDB-DABA, muestran tres escalones y se observa que el inicio de la degradación se produce a temperaturas más bajas que en la pDDS-IPA. El primer escalón en estos polímeros corresponde a la pérdida de los grupos hidroxilo y ácido carboxílico respectivamente, aunque en el caso de la SDB-DABA es un escalón menos definido que para la pDDS-5OH, y por este motivo no se ha dado valor de T_{max}^1 para la SDB-DABA en la tabla 1.7. En cuanto al segundo escalón podría tratarse de nuevo de la ruptura de los enlaces $C-SO_2$, pues aparece en el mismo intervalo de temperaturas que dicha ruptura en la pDDS-IPA. Para el caso de la pDDS-5OH, este segundo escalón no aparece bien definido y por eso no se ha dado valor de T_{max}^2 para esta poliamida. El tercer escalón se puede asignar a la descomposición generalizada de la cadena.

En cuanto a los residuos a 800°C se puede decir que en todos los casos son elevados y en torno al 50% en peso. Esto se debe a la gran cantidad de anillos aromáticos en estos polímeros y es un valor habitual en poliamidas aromáticas.

En la tabla 1.8 se muestran los valores de $T_{2\%}$ y $T_{5\%}$ y el % de residuo carbonado a 800°C para las PAAs modificadas. En ella se puede observar que el valor de $T_{2\%}$ y $T_{5\%}$ es inferior en los polímeros modificados que en la poliamida de la que derivan. Además, el residuo carbonizado a 800°C por lo general disminuye al aumentar el % de PEG, bien aumentando el grado de modificación para la misma longitud de PEG, o al aumentar la longitud de PEG a igual grado de modificación.

Tabla 1.8.- $T_{2\%}$, $T_{5\%}$ y $R_{800^\circ\text{C}}$ de las PAAs modificadas.

PAA	$T_{2\%}$ (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$R_{800^\circ\text{C}}$ (%)
pDDS-5OH	380	410	52
550-10	345	355	49
550-25	345	355	41
550-50	345	355	43
550-75	350	360	36
550-100	350	370	32
1100-10	345	350	41
1100-25	355	360	39

En la figura 1.28, se representan las termogravimetrías de las poliamidas modificadas. Hay que destacar que mientras la poliamida 550-100 se degrada en un único paso, el resto de PAA modificadas se degrada en 3 pasos. La intensidad de los dos primeros pasos está relacionada con el grado de modificación, observándose la disminución del primero y el aumento del segundo a medida que aumenta dicha modificación. Así, en el polímero 550-10 solo se observa el primer paso y en el 550-100 solo se aprecia el segundo. Además, en este último caso el segundo paso se solapa con la degradación generalizada de la cadena. Cabría por tanto relacionar el primer escalón con la pérdida de grupos hidroxilo no modificados y el segundo con la degradación de las cadenas de PEG. Además, la degradación de las cadenas de PEG parece inducir la degradación de la cadena principal, que por ello se produce a menor temperatura al aumentar el grado de modificación, hasta que se solapa con la degradación del PEO en el 550-100. No obstante, esta explicación es especulativa y sería necesario un estudio de TGA-Masas para confirmarla.

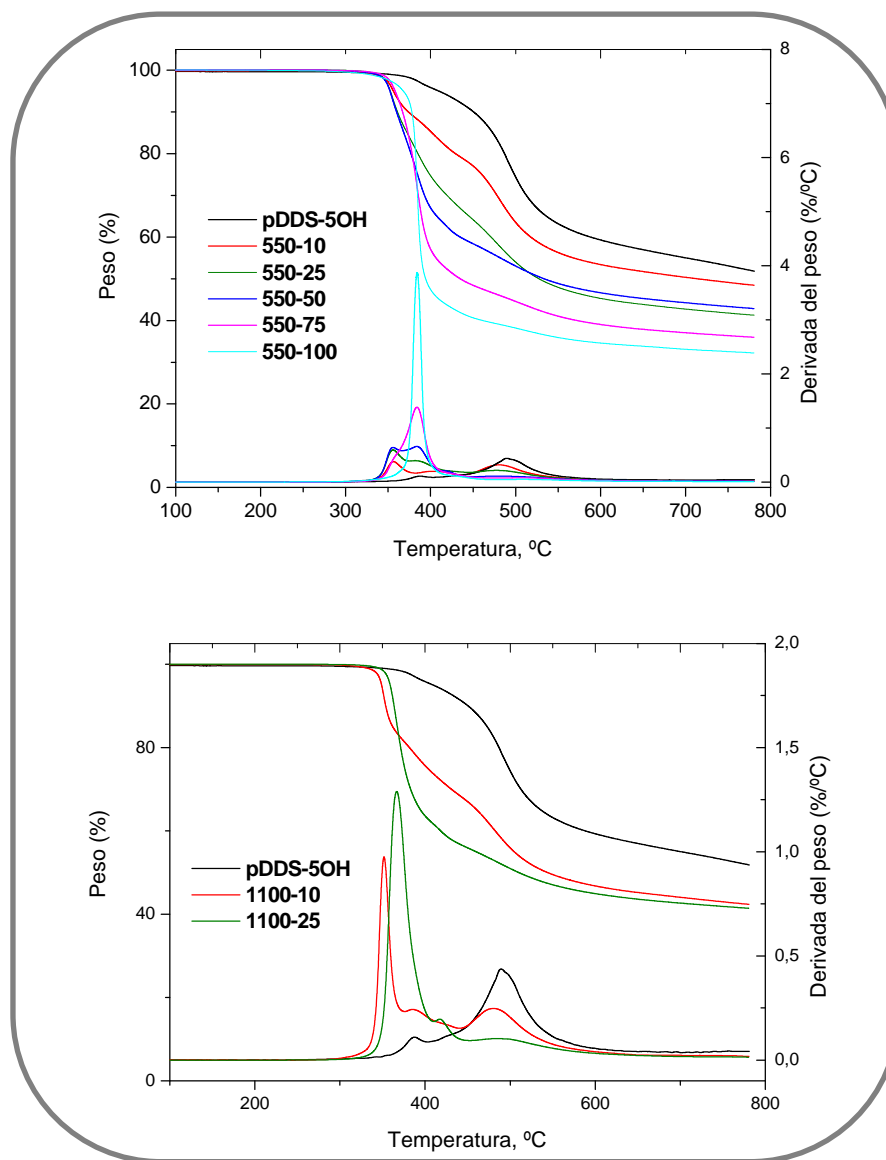


Figura 1.28.- Termogravimetrías de las PAAs modificadas.

1.3.5.3.- Temperatura de Transición Vítrea mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La DSC es una técnica cuantitativa que mide la capacidad calorífica de un sistema determinado cuando sufre una transición inducida por un cambio térmico. Se registra la diferencia de energía en función de la temperatura que es necesaria suministrar a una muestra problema con respecto a una referencia. El material de referencia es inerte y está sometido al mismo programa de temperatura que la muestra problema.

En el caso de los materiales poliméricos, las transiciones térmicas más importantes que pueden observarse en los termogramas de DSC son la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de cristalización (T_c).

La temperatura de transición vítrea (T_g) está asociada a la fase amorfa de un polímero y es una de sus características más importantes. Por encima del valor de la T_g , el polímero se vuelve blando y flexible debido a que es posible el movimiento de las cadenas poliméricas, pero por debajo de la T_g , estos movimientos están congelados y el polímero se vuelve rígido y con buenas propiedades mecánicas. Existen diferentes factores estructurales que pueden influir en su valor como la rigidez estructural del polímero, la interacción entre cadenas, la presencia de grupos laterales, el peso molecular y el grado de cristalinidad^{108,115,116}. Además, el proceso de la transición vítrea es de naturaleza cinética y por tanto sus medidas son dependientes de la velocidad de calentamiento o enfriamiento.

La técnica consiste en variar la temperatura a una velocidad determinada registrando simultáneamente el flujo de calor en función de la temperatura. Cuando la muestra experimenta una transición, los calefactores suministran energía adicional al material para mantener el equilibrio térmico entre muestra y referencia, y esto es lo que se registra. De esta manera, el termograma obtenido muestra el flujo de calor o entalpía frente al tiempo. Como la velocidad de calentamiento o enfriamiento es constante, el termograma es una representación del flujo de calor frente a la temperatura. La transición vítrea es un proceso endotérmico, y la DSC permite medir el cambio de capacidad calorífica que se produce cuando se alcanza la T_g .

Se registraron tres barridos para cada muestra, dos de los cuales son de calentamiento y uno de enfriamiento:

Primer barrido: calentamiento realizado a 40°C/min hasta 200-300°C en función del polímero y mantenimiento a esa temperatura durante 5 minutos. De esta forma se elimina la humedad y posibles trazas de disolvente.

Segundo barrido: Enfriamiento a 20°C/min hasta -70°C.

Tercer barrido: calentamiento a 20°C/min hasta 250-400°C en función del polímero. En este barrido es donde podemos observar la T_g de cada polímero. Se determinará tomando como valor la temperatura en el punto medio del intervalo de inflexión en la curva capacidad calorífica/temperatura, que se asocia a la T_g . En todas las gráficas se representa solamente este barrido.

En la tabla 1.9 se recogen los valores de temperatura de transición vítrea de las poliamidas sin modificar.

Tabla 1.9.- Valores de T_g de las PAAs sin modificar

PAA	T_g (°C)
pDDS-IPA	321
pDDS-5OH	345
SDB-DABA	353

Se observa que las tres poliamidas tienen valores elevados de T_g . Esto se debe a que son aromáticas y tienen en su estructura grupos amida y sulfona, lo que les proporciona una gran rigidez. Además también tienen la capacidad de interaccionar mediante enlaces de hidrógeno e interacciones dipolares. En las poliamidas pDDS-5OH y SDB-DABA, la presencia de los grupos $-OH$ y $-COOH$, respectivamente, hace que se den en mayor medida interacciones mediante enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares, lo que reduce su movilidad molecular, y esto se traduce en un valor mas alto de T_g .

En la figura 1.29 se representan los termogramas de las PAA sin modificar.

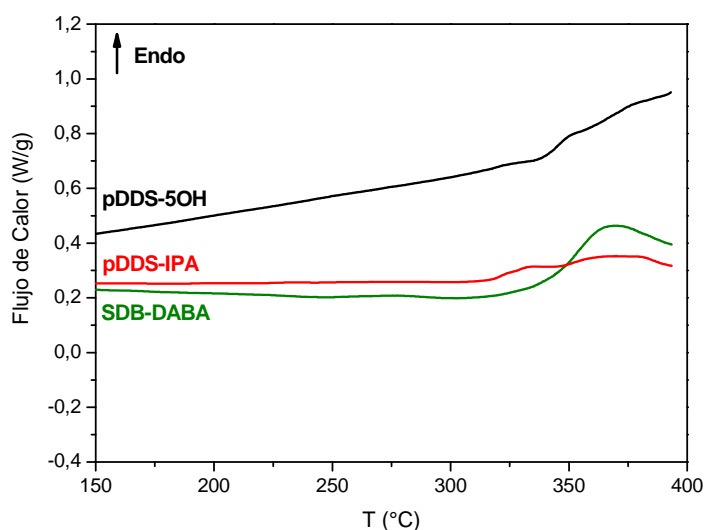
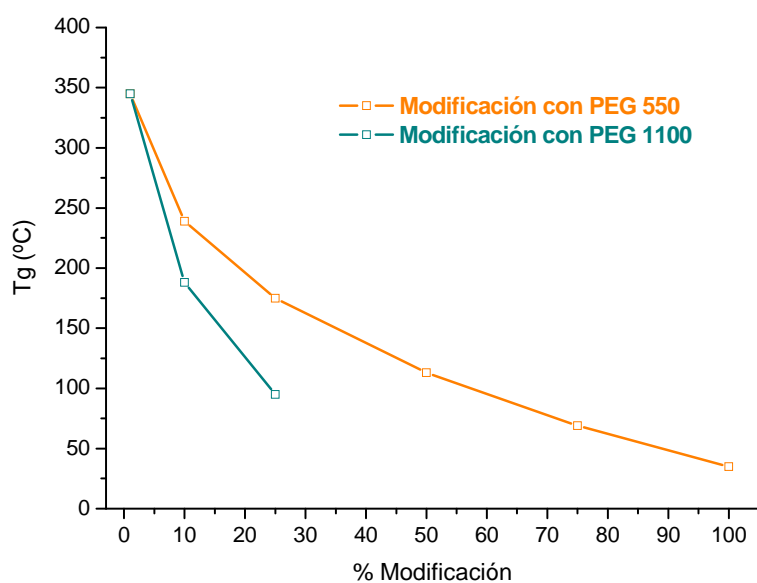


Figura 1.29.- Curvas calorimétricas de las PAAs sin modificar.

En la tabla 1.10 se muestran los valores de T_g de las PAAs modificadas con PEG550 y 1100 y en la figura 1.30 se representan dichos valores frente al % de modificación. Se observa que tanto el aumento del grado de modificación, como la longitud de la cadena oxietilénica incorporada, dan lugar a una disminución de la T_g . No obstante, a la vista de las curvas calorimétricas, no debe descartarse la existencia de dos T_g en los polímeros más modificados, que se superponen en el 550-100, lo que indicaría un cierto grado de segregación de fases al aumentar el contenido de PEG. La coexistencia de PEG segregado y no segregado explicaría el comportamiento en DSC y podría explicar también la evolución de las curvas de TGA con el grado de modificación, que hemos comentado previamente.

Tabla 1.10.- Valores de T_g de las PAAs-g-PEG en comparación con la pDDS-5OH.

PAA	T_g (°C)
pDDS-5OH	345
550-10	239
550-25	175
550-50	113
550-75	69
550-100	35
1100-10	188
1100-25	95

Figura 1.30.- Variación de T_g frente al % de modificación

En la figura 1.31, se muestran las curvas calorimétricas de las de PAAs modificadas con PEG550 y 1100.

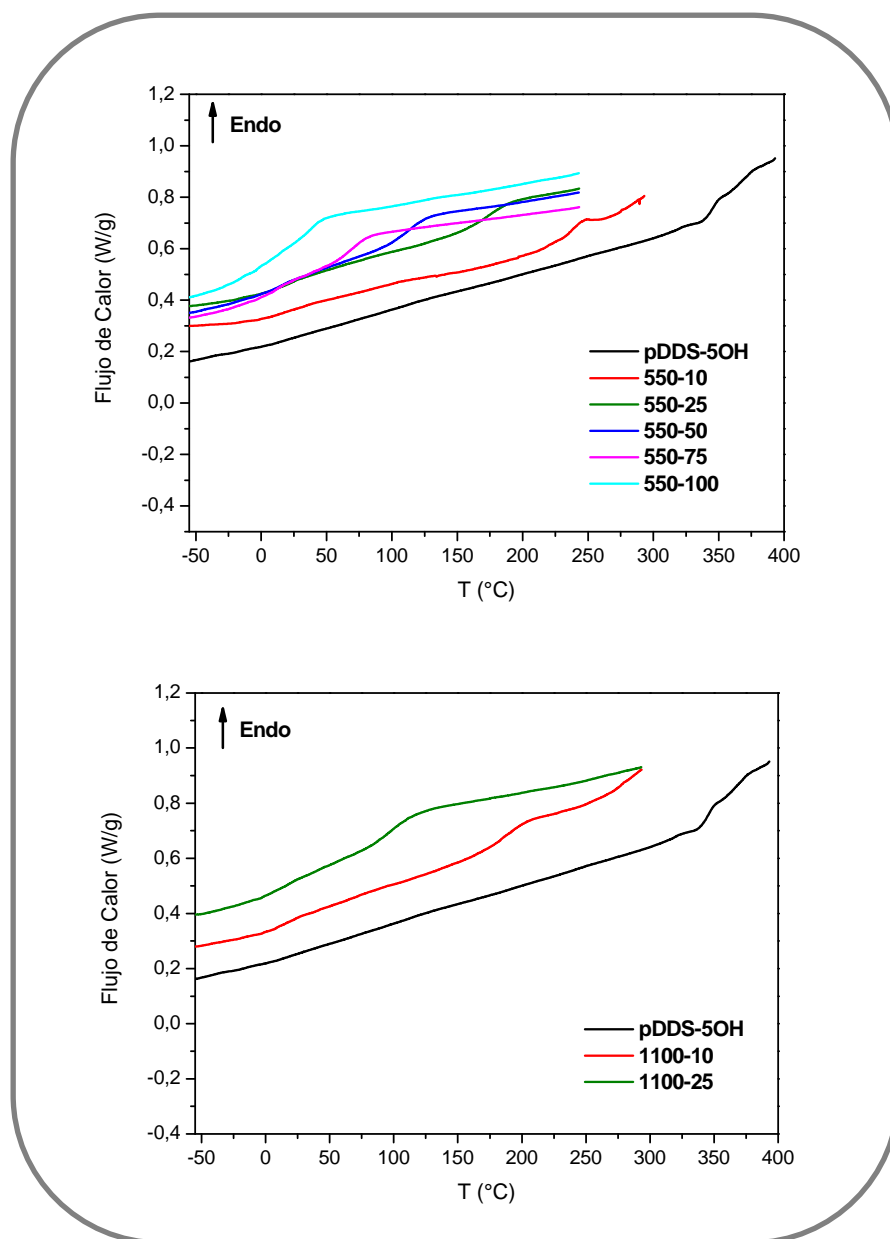


Figura 1.31.- Curvas calorimétricas de las PAAs-g-PEG

1.3.5.4.- Absorción de agua en atmósfera de humedad controlada

Cuando un polímero absorbe agua, ésta se sitúa entre las cadenas poliméricas separándolas y la disminución de la fricción intermolecular provoca un aumento de la movilidad de las cadenas, es decir, el agua actúa como plastificante. Como consecuencia, se produce una disminución de la T_g (y la T_m si el polímero es semicristalino), lo cual repercute sobre sus características y prestaciones^{117,118}. La capacidad de absorción de agua

de las PAAs puede limitar el número de aplicaciones de estos polímeros, por ejemplo, dificulta su empleo como aislante eléctrico, mientras que esta característica es muy favorable para su utilización como membranas semipermeables para purificación de agua.

Cualquier factor que aumente la interacción polímero-agua favorecerá la absorción de agua y cualquier factor que incremente las interacciones polímero-polímero obstaculizará dicha absorción. En general, la absorción de agua en un sistema polimérico depende fundamentalmente de la composición química y de la disposición de las cadenas en el polímero.

En cuanto a la composición química, las PAAs de este trabajo, constan de grupos hidrófilos, como los grupos amida, hidroxilo, carboxilo, sulfona y éter, todos ellos capaces de formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua, por lo que se espera que tengan gran afinidad por el agua. Y en cuanto a la disposición de las cadenas poliméricas, en general, solo los polímeros amorfos o con gran porcentaje de dominios amorfos son capaces de absorber agua en cantidades significativas^{119,120}.

Además de la estructura química del polímero existen otros factores, como la temperatura y la humedad, que van a influir en la velocidad de absorción de agua. A la hora de estudiar este fenómeno en polímeros se pueden seguir distintos métodos, desde estudios de gran precisión en electrobalanzas, con los que se pueden calcular los valores del coeficientes de solubilidad, hasta la determinación de agua absorbida mediante pesada de las muestras pulverizadas que se mantienen dentro de una cámara de humedad controlada, comparando estos valores con los valores de pesada de las muestras secas, que es el procedimiento seguido en este trabajo. Se considera que es más apropiado el uso de muestras en polvo en cámara de humedad controlada que la inmersión en agua de una película densa, pues la superficie de contacto es mayor en muestras pulverizadas y en ellas no existe disolvente residual.

También, se han calculado las moléculas de agua absorbidas por cada unidad estructural, para de esta manera poder observar las diferencias existentes en estas PAAs y la relación entre su estructura y el agua absorbida. En la tabla 1.11, aparece el porcentaje de agua absorbida y las moléculas de agua absorbidas por unidad estructural (u.e.) de cada polímero.

Tabla 1.11.- Porcentajes máximos de absorción de agua alcanzados en atmósfera de humedad controlada (98% RH) y moléculas de agua absorbidas por unidad estructural (u.e.) de cada PAA.

PAA	% Agua absorbida	Moléculas H ₂ O / u.e
pDDS-IPA	13.6	2.9
pDDS-5OH	17.6	3.9
SDB-DABA	19.0	4.5
550-10	14.2	3.5
550-25	10.7	3.2
550-50	11.0	4.1
550-75	15.9	7.1
550-100	24.7	12.9
1100-10	12.0	3.4
1100-25	13.1	4.9

En cuanto a las PAAs sin modificar, se observa que las poliamidas SDB-DABA y pDDS-5OH son más higroscópicas que la pDDS-IPA. Esto sin duda se debe a los grupos hidrofílicos –COOH y –OH, que poseen respectivamente la SDB-DABA y la pDDS-5OH.

En el caso de las PAAs modificadas con grado de modificación bajo (550-10, 550-25 y 1100-10), el número de moléculas de agua absorbidas por unidad estructural no supera el valor de moléculas de agua absorbidas por la poliamida pDDS-5OH. Sin embargo, para mayores grados de modificación (550-50, 550-75, 550-100, 1100-25) el número de moléculas de agua superan al valor correspondiente de la poliamida de partida. Concretamente para las PAAs modificadas 550-75 y 550-100, las diferencias encontradas son enormes, lo que indica que hay mayor número de centros activos de absorción en la unidad estructural de esos copolímeros PAAs-g-PEG, y el acceso a ellos es mucho mayor que para el resto de estructuras.

Representando el porcentaje en peso de agua absorbida frente al tiempo, según la Ec.1.2., se obtienen las isothermas de absorción de agua para las distintas PAAs, que se muestran en la figura 1.32. Se puede observar como el proceso de absorción consta de dos etapas: una primera etapa de absorción rápida en la que las moléculas interaccionan con los centros activos del polímero más próximos a la superficie y una segunda etapa de absorción más lenta en la que el agua difunde a través del polímero y va ocupando los centros activos menos accesibles hasta alcanzar el valor de equilibrio de absorción. Se puede observar, que los tiempos de ambas etapas son mayores cuanto más modificado está el polímero y menor

es su T_g , lo que hace que estos experimentos se alarguen veinte días o más como es el caso de los polímeros 550-75 y 550-100.

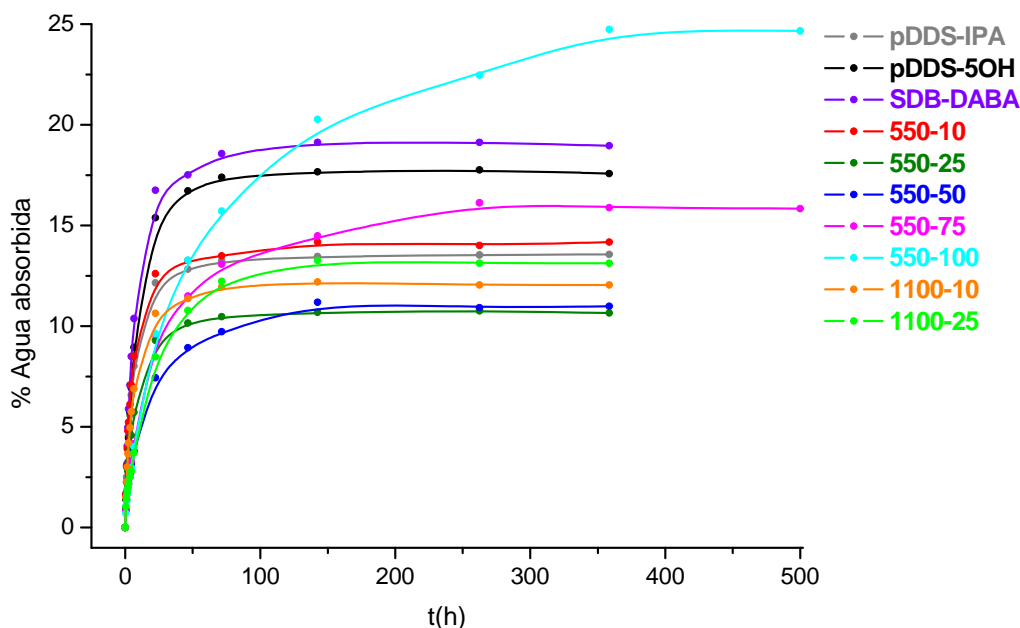


Figura 1.32.- Isotermas de absorción de agua para las PAAs-DDS en forma de polvo.

1.3.5.5.- Orden molecular en estado sólido mediante difracción de rayos-x

Todas las propiedades físicas y químicas de cualquier sustancia dependen de cómo se encuentran organizadas las unidades de menor tamaño, (átomos y moléculas), que identifican un determinado material y determinan su comportamiento y aplicaciones. La difracción de rayos X se produce por la interacción de los RX con los electrones que rodean los átomos de una muestra. Cuando los rayos X inciden sobre una muestra en donde sus átomos están dispuestos regularmente, y considerando que la longitud de onda de los rayos X es típicamente del orden de las distancias interatómicas, se producen señales de difracción más o menos intensas en ciertas direcciones, determinadas por el tipo de ordenamiento de estos átomos. Para investigar la disposición de las cadenas poliméricas en el estado sólido en el caso de los polímeros de esta tesis, se ha acudido por tanto a la difracción de rayos X, que nos darán información precisamente del grado de ordenación molecular en estos nuevos materiales.

Para obtener los difractogramas se utilizaron los polímeros en forma de polvo, secados previamente. En la figura 1.33 se muestran los difractogramas de las PAAs: pDDS-IPA, pDDS-5OH y SDB-DABA. En los tres casos, se aprecia el halo amorfo característico de los polímeros no cristalinos¹²¹. Esto concuerda con los resultados obtenidos por DSC, donde no se observó ninguna señal de cristalización o fusión en el intervalo de temperaturas estudiado para estos polímeros. Además, está de acuerdo con la buena solubilidad mostrada.

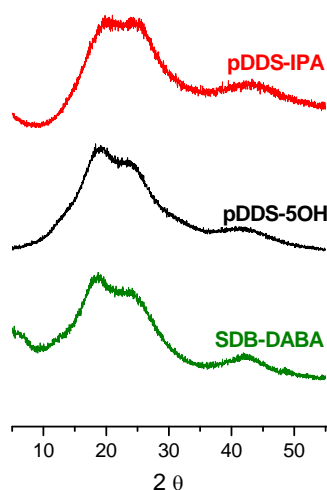


Figura 1.33.- Difractogramas de RX de las PAAs sin modificar.

En la figura 1.34 se han representado los difractogramas de los copolímeros PAA-g-PEG, en comparación con la poliamida de partida, pDDS-5OH. En todos los casos se han obtenido curvas de difracción en las que no aparecen picos de cristalinidad, y todas muestran máximos de halos típicos de polímeros amorfos. En la poliamida de partida se observan dos máximos, uno más intenso y un hombro adicional a mayor ángulo, que va desapareciendo al ir aumentando el grado de modificación. En los polímeros con bajos grados de modificación (550-10, 550-25, 1100-10) todavía se aprecia, pero con mucha menor intensidad y desaparece completamente a mayores porcentajes de modificación, quedando solo un máximo en los difractogramas de los polímeros 550-50, 550-75, 550-100 y 1100-25.

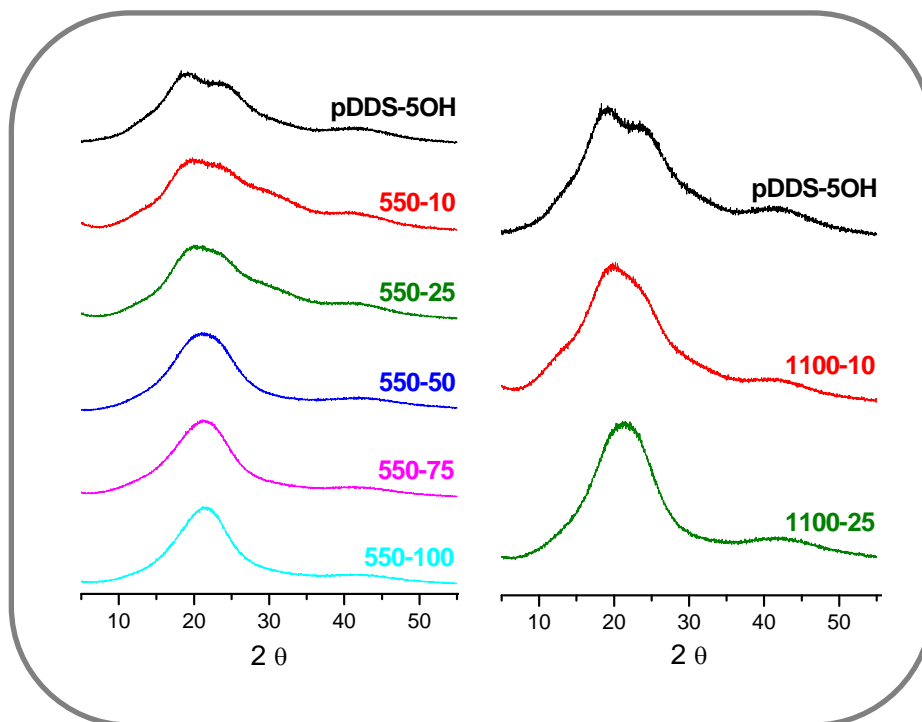


Figura 1.34.- Difractogramas de RX de los copolímeros PAA-g-PEG

A partir de los máximos de los halos se pueden calcular las distancias intermoleculares promedio más probables en la estructura, d , aplicando la **ley de Bragg**:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Ec. 1.13})$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación empleada Cu K α y cuyo valor es 1.5418 Å.

En la tabla 1.12 se muestran los valores de los máximos de los halos amorfos (2θ) y las distancias intermoleculares promedio (d) calculadas para cada caso.

Tabla 1.12.- Máximos de los difractogramas y distancias intermoleculares promedio de las PAAs y copoliamidas

PAA	$2\theta_1$ (°)	$2\theta_2$ (°)	d_1 (Å)	d_2 (Å)
pDDS-IPA	20.6	24.6	4.3	3.6
pDDS-5OH	19.2	23.2	4.6	3.8
SDB-DABA	18.5	23.9	4.8	3.7
550-10	19.8	-	4.5	-
550-25	20.3	-	4.4	-
550-50	21.2	-	4.2	-
550-75	21.3	-	4.2	-
550-100	21.5	-	4.1	-
1100-10	20.2	-	4.4	-
1100-25	21.1	-	4.2	-

En cuanto a los polímeros sin modificar, las poliamidas pDDS-5OH y SDB-DABA tienen mayor distancia intermolecular que la pDDS-IPA. Este resultado, añadido a que las dos primeras portan grupos tan hidrofílicos como el hidroxilo y el carboxilo, apoyan el comportamiento de las medidas de absorción de agua, en las que se apreciaba que la poliamida pDDS-IPA era la que menos agua absorbía.

Con respecto a los copolímeros PAA-g-PEG, todos presentan una distancia intercadena menor o igual que la poliamida de origen (pDDS-5OH), y además se observa que a medida que aumenta la longitud de la cadena oxietilénica, o el grado de modificación, disminuyen las distancias intercadena. Esto se puede explicar admitiendo que aunque aumente la separación entre las cadenas principales de polímero al introducir el PEG, a su vez también les da una movilidad que permite al polímero ordenarse de forma más compacta¹²².

CAPÍTULO 2

MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN

2.1.- Introducción

Actualmente, las tecnologías de membrana se encuentran ampliamente extendidas en multitud de procesos de separación industriales. Son fundamentales para aplicaciones en la industria alimentaria, química, biotecnológica, farmacéutica, del automóvil, medicina y otras áreas en relación con energía y medio ambiente como células de combustibles y separación y purificación de gases. Las membranas semipermeables permiten hoy el suministro de agua potable para millones de personas en el mundo gracias a la purificación y desalación de agua. Los avances en este campo han sido posibles gracias al bajo coste (menos de 1\$/m³ de agua potable), bajo consumo energético y al alto rendimiento de esta tecnología en comparación con los procesos de evaporación¹⁻¹¹.

Una membrana se define como una barrera entre dos fases que permite el transporte selectivo de algunos de los componentes de una fase a otra (figura 2.1). En general, no es una barrera semipermeable perfecta, es decir, la capacidad de separación no es completa.

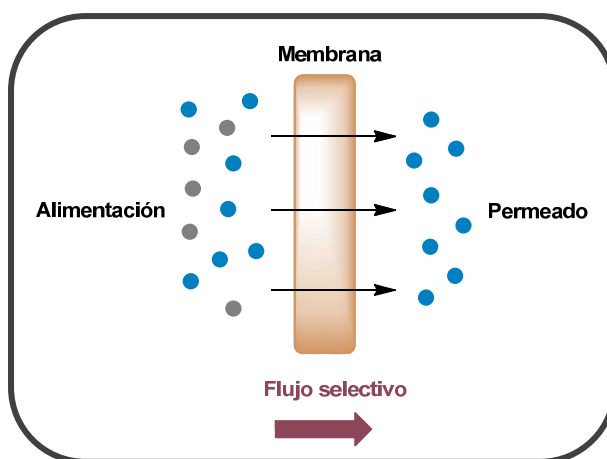


Figura 2.1.- Esquema genérico de una membrana

Las membranas poliméricas se pueden clasificar en función de distintos criterios (según su estructura, su función, o según el mecanismo de separación que tiene lugar). La clasificación más básica es en función de su morfología o estructura (figura 2.2), que a su vez determina los mecanismos de separación y los tipos de aplicación que puede tener la membrana^{12,123}.

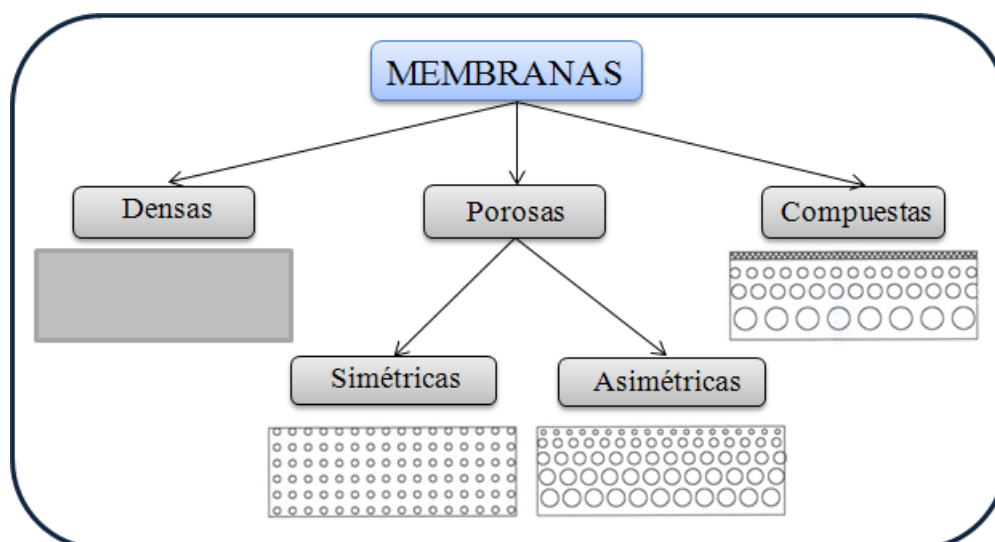


Figura 2.2.- Clasificación básica de membranas según su estructura.

Las **membranas densas** se pueden preparar por extrusión desde fundido, y más habitualmente a partir de la evaporación controlada del disolvente de una disolución extendida sobre una superficie. En este tipo de membranas, el permeante debe abrirse camino por los huecos a nivel molecular de la estructura, interaccionando con los grupos funcionales del polímero, pues no presentan poros. Por tanto, el mecanismo de transporte en este caso depende de la solubilidad y la difusividad del permeante. Por lo general, el flujo a través de este tipo de membranas es bastante bajo, debido a que es necesario que tengan un espesor mínimo para que tengan estabilidad mecánica.

Las **membranas porosas simétricas** son aquellas que presentan una distribución homogénea de tamaño de poro en todo su espesor. Las partículas de menor tamaño que el poro podrán atravesar la membrana, mientras que las partículas de un tamaño similar al poro penetrarán en ellos y los bloquearán. Las partículas de mayor tamaño que el poro quedarán retenidas en la superficie de la membrana. En este tipo de membranas, una disminución en el espesor se asocia con un incremento del valor de permeabilidad, debido a que la resistencia a la transferencia de masa está determinada por el espesor de la membrana.

La principal característica de las **membranas porosas asimétricas** es que presentan una capa densa o cuasi-densa muy delgada en la superficie, y en el interior el tamaño de los poros aumenta al alejarse de la superficie. La capa superficial es la que proporciona selectividad a la membrana, mientras que la capa inferior aporta la resistencia mecánica. Las partículas de soluto no pueden penetrar en la membrana y quedan retenidas en la superficie. Esto unido a la presencia de poros más grandes conforme se alejan de la superficie de la membrana, permite alcanzar flujos elevados. A estas membranas, se les llama también *membranas asimétricas integrales*.

Si sobre la superficie de una membrana porosa asimétrica se deposita una capa densa adicional se obtiene una **membrana asimétrica compuesta**, cuya estructura se muestra en la figura 2.3. La capa activa delgada se puede depositar por distintas técnicas, como “*casting*”, *injerto* o *polimerización por plasma*, pero la técnica más usada para depositar esta capa en membranas para agua es la *polimerización interfacial*^{124,125}.

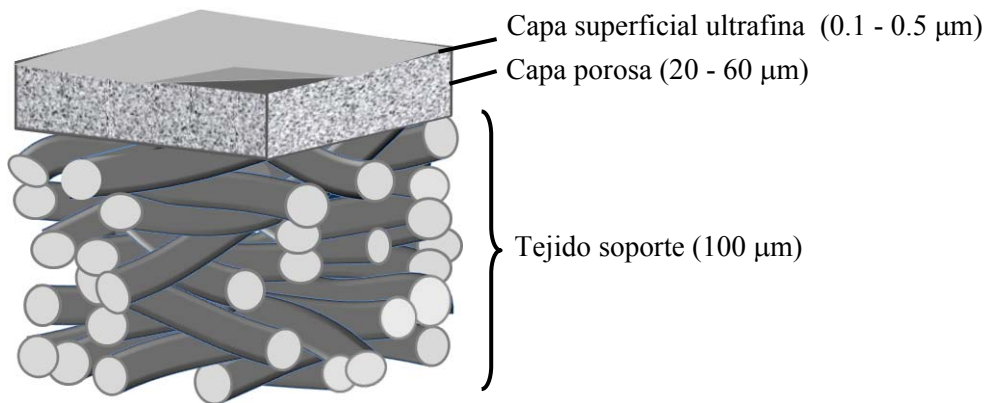


Figura 2.3.- Membrana compuesta.

Las membranas con estructura porosa se pueden fabricar mediante varias técnicas, con principios relativamente simples siempre buscando controlar el tamaño de poro. A principios de los años 20 del siglo pasado, la empresa alemana *Sartorius* ya producía membranas comerciales, pero solo alcanzaron aplicación a escala de laboratorio, pues tenían un buen número de desventajas. Eran lentas, a menudo no lo bastante selectivas, no reproducibles y caras. El verdadero avance de la tecnología de las membranas se alcanzó en los años 60 con el desarrollo de las membranas porosas asimétricas de acetato de celulosa por Loeb y Sourirajan¹²⁶⁻¹²⁸. Con estas membranas se superó el problema del flujo y empezaron a usarse diferentes polímeros con diferentes propiedades de separación en función de la aplicación buscada en cada caso. Gracias a los altos valores de flujo alcanzados por las membranas asimétricas se pudieron aplicar pronto en la industria de purificación de agua, ya que se pueden alcanzar altas tasas de producción. Además, los progresos en el diseño de módulos de membrana ayudaron también a alcanzar el éxito comercial. El método más empleado para la obtención de estructuras asimétricas porosas es el proceso de *inversión de fase por vía húmeda*¹²³. Este proceso consiste básicamente en inducir la separación de fases de una disolución homogénea de polímero por inmersión en un baño de un no-disolvente donde se produce el intercambio del disolvente con el no-disolvente. La fase rica en polímero formará la matriz porosa, mientras que la fase pobre en polímero dará lugar a los poros. El mecanismo que conduce a la formación de poros y la termodinámica involucrada, son objeto de un debate controvertido en la literatura¹²⁹⁻¹³⁶.

Una membrana asimétrica porosa puede estar formada por una estructura tipo *esponja* o por una estructura con *fingers* o macrocavidades. Las diferencias entre una y otra se aprecian en la figura 2.4.

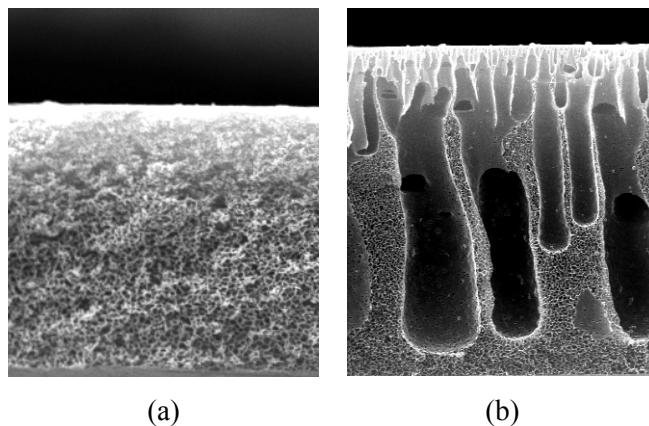


Figura 2.4.- Diferentes estructuras de membranas asimétricas porosas
(a) estructura esponja y (b) estructura con macrocavidades.

Koros aventuró una explicación bien fundamentada de la influencia de los parámetros del proceso que llevan a la formación de una u otra estructura¹³⁷. Se basa en el acoplamiento del proceso de separación de fases con la velocidad a la que avanza el no-disolvente durante el proceso de *inversión de fase*. Generalmente, la formación de macrocavidades se ve favorecida si la velocidad de difusión del no-disolvente entrando en la disolución de polímero excede la velocidad de difusión del disolvente saliendo hacia el exterior.

Las membranas porosas se fabrican actualmente a nivel industrial mediante métodos optimizados y se emplean con excelentes prestaciones en operaciones de purificación de aguas. Es importante mencionar que los esfuerzos dirigidos a la investigación en este campo son de suma importancia, pues el agua es la base de la vida en nuestro mundo y la piedra angular en la que se ha basado el progreso de la Humanidad. Tres cuartas partes de la superficie de nuestro planeta se encuentran cubiertas por agua, pero apenas un 3% es dulce, es decir, aprovechable por el ser humano. De este 3%, sólo un 0.3% está razonablemente accesible en lagos y ríos. Por tanto, si se tiene en cuenta que la cantidad total de agua dulce en el planeta es finita, y que el consumo de agua está aumentando rápidamente debido al aumento de la población, se entiende claramente la necesidad de extraer agua potable de otras fuentes, como el agua de mar y las aguas residuales, para impedir la inminente crisis mundial del agua. La mejora de la calidad de estas aguas es un requisito para la supervivencia de la vida en este planeta. Este objetivo se puede lograr empleando distintos tratamientos de purificación de agua mediante membranas poliméricas^{26,30}.

En función del tipo de impurezas que sean capaces de separar las membranas, se pueden distinguir distintos procesos de filtración y purificación de agua: microfiltración

(MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI)^{13-15,57}. Las membranas de OI son membranas asimétricas compuestas, cuyo soporte poroso es a su vez una membrana de ultrafiltración. La mayor parte de las membranas de UF son membranas asimétricas integrales y las de NF y OI son compuestas.

La fuerza impulsora en los cuatro procesos es la presión hidráulica, pero las presiones de trabajo utilizadas en ósmosis inversa son más elevadas (35-70 bares), que las necesarias para los procesos de ultrafiltración (1-12 bares), y nanofiltración (10-30 bares). Esto es debido a la elevada presión osmótica de las disoluciones de solutos de bajo peso molecular, como la presión osmótica del agua de mar (soluto: NaCl) que puede alcanzar 25-30 bares.

En la figura 2.5 se esquematizan los cuatro procesos de filtración y purificación de agua, y en la tabla 2.1 se muestran las impurezas y los pesos moleculares que es capaz de retener cada membrana.

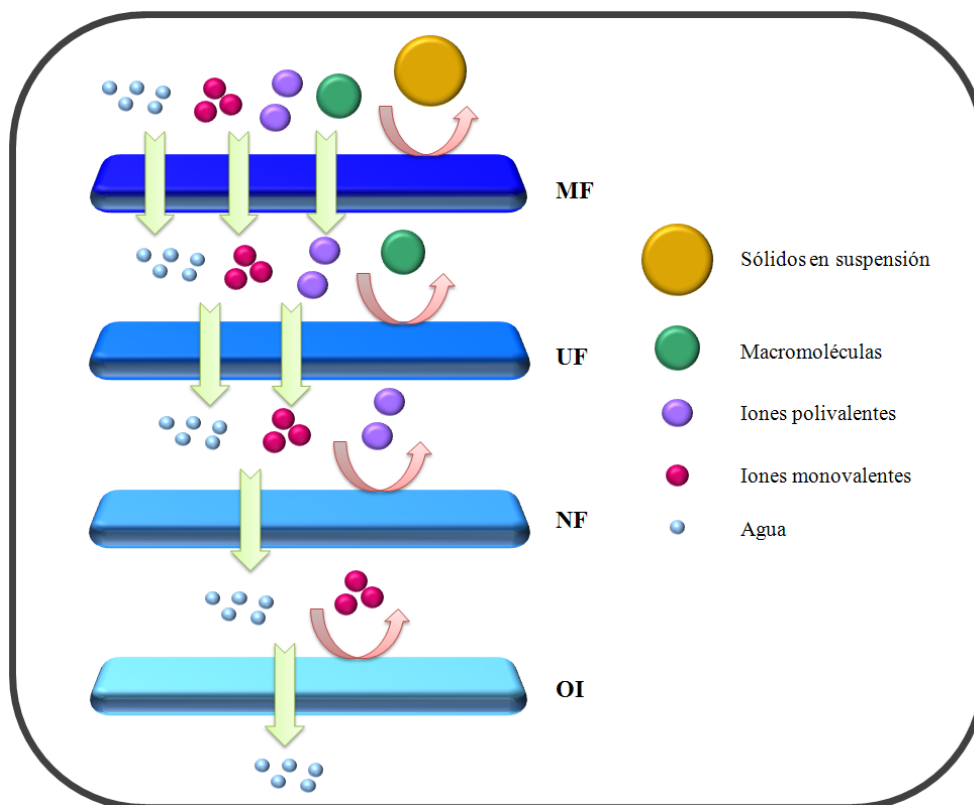


Figura 2.5.- Procesos de separación con membranas poliméricas.

Tabla 2.1.- Impurezas y tamaño de partículas o soluto que separa cada proceso de purificación.

Proceso	Impurezas	Peso molecular de corte (g/mol)	Tamaños retenidos
MF	Materia en suspensión, sólidos moleculares de gran tamaño, bacterias,...	> 100000	> 0.1 μm
UF	Macromoléculas, materia coloidal, virus, proteínas, pectinas,...	1000 - 100000	> 0.01 μm
NF	Moléculas de pequeño tamaño, iones polivalentes (Ca, Mg).	200 – 1000	> 1 nm
OI	Sales y soluto de bajo peso molecular	< 200	< 1 nm

Uno de los inconvenientes de los procesos de membrana es el **ensuciamiento o fouling**. Debido a la eliminación de la materia disuelta y de partículas presentes en la corriente de alimentación, se produce la deposición sobre o dentro de la membrana de diferentes sustancias presentes en el agua. Esto se traduce en pérdidas progresivas de flujo y en reducción de la capacidad de producción. La pérdida de flujo se puede contrarrestar parcialmente por el aumento de la presión transmembrana, pero esto lleva consigo un aumento del consumo de energía y una pérdida de la selectividad. Además, se requerirá una mayor frecuencia de operaciones de limpieza y como consecuencia, el tiempo de vida de las membranas disminuye. La sustitución de la membrana constituye un porcentaje importante de los costos de operación⁵⁹, por tanto es de suma importancia evitar o reducir el ensuciamiento en las membranas.

Dependiendo de la naturaleza de la materia que produce el ensuciamiento, éste puede clasificarse como **ensuciamiento inorgánico** (precipitación de sales inorgánicas) o **ensuciamiento orgánico** o **biofouling** (presencia de microorganismos y sustancias biológicas, como proteínas o polisacáridos). El **biofouling** constituye la mayor parte del ensuciamiento cuando el agua es tratada por filtración mediante UF, OI ó NF, y se atribuye principalmente a las interacciones fisicoquímicas entre la membrana y el contenido de la disolución de alimentación³¹⁻⁴². Se ha comprobado que estos contaminantes se absorben más fuertemente y se eliminan con mayor dificultad los microorganismos y sustancias biológicas en membranas con superficies hidrófobas. Por tanto, es de gran interés encontrar nuevos materiales poliméricos más hidrofílicos, que aseguren además un alto flujo transmembrana⁴⁴⁻⁴⁹.

De los cuatro procesos de filtración mencionados, el presente capítulo de este trabajo se centra en la **ultrafiltración**. Esta técnica se emplea en multitud de procesos como

tratamiento de efluentes, recuperación de pinturas y colorantes, clarificación de zumos, obtención de proteínas en la industria láctea, y más modernamente se utilizan como etapa de pretratamiento en las plantas desaladoras de ósmosis inversa⁵⁷⁻⁶⁰. Esto hace que aumente el tiempo de vida de las membranas y como consecuencia se reduzca el mantenimiento de las plantas de OI de manera significativa.

En la práctica, las membranas se confinan dentro de módulos. En el mercado existen cuatro tipos principales: de placa y bastidor, tubulares, de fibra hueca y espirales. Los factores a tener en cuenta a la hora de escoger un módulo son facilidad de montaje y ensamblaje, alta densidad de empaquetamiento, fácil limpieza y estabilidad mecánica, térmica y química. Los módulos más usados son los de enrollado espiral (figura 2.6), pues ofrecen una relación superficie/volumen adecuada y son muy resistentes a la presión de trabajo. Además, presentan caudales más elevados y constantes, y los efectos adversos de la deposición superficial se ven disminuidos.

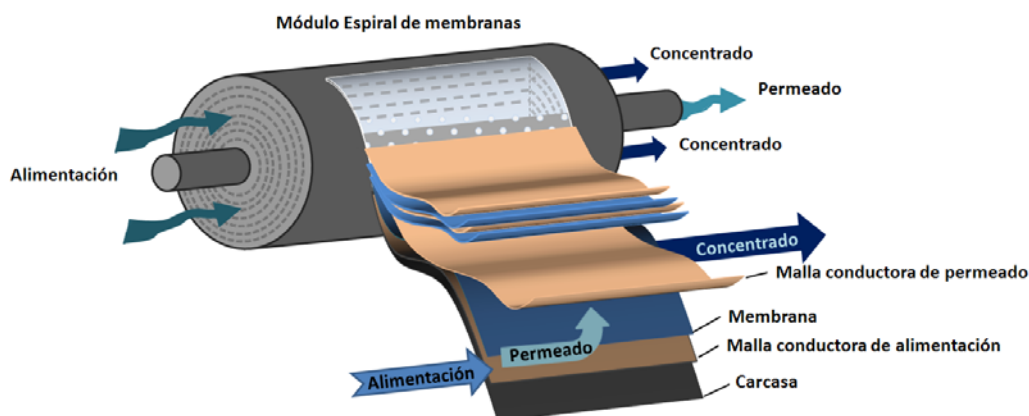


Figura 2.6.- Esquema de un módulo en espiral de membranas.

Las membranas de UF comerciales se preparan a partir de diferentes polímeros como polifluoruro de vinilideno (PVDF), polisulfonas, poliacetatos de celulosa, y poliamidas. Cada uno de ellos presentan sus ventajas y sus inconvenientes¹³⁸⁻¹⁴². La elección de un material u otro da lugar a una enorme diferencia en el rendimiento de la membrana, ya que determina diversas propiedades de ésta, tales como la hidrofilia, la carga superficial, el límite de tolerancia al cloro y el intervalo de pH permisible. En los procesos de separación, además del carácter hidrofílico o hidrofóbico del polímero que forma la membrana, también es muy importante la consistencia mecánica de la misma, y su estructura porosa. Por tanto, la preparación de la membrana porosa mediante *inversión de fase* es determinante en la obtención de estructuras porosas adecuadas para UF.

Las etapas seguidas en este Capítulo han sido:

- Preparación de membranas porosas asimétricas por *inversión de fase vía húmeda* a partir de las poliamidas y de los copolímeros PAA-g-PEG sintetizados.
- Obtención de las distribuciones de tamaño de poro mediante análisis computarizado de imágenes (CIA) a partir de micrografías de SEM de algunas membranas.
- Medida de los parámetros de flujo de dichas membranas porosas en una célula de UF.
- Cálculo del peso molecular de corte o *cut-off*.
- Estudio de ensuciamiento y cálculo del factor de recuperación de flujo.

2.2.- Aspectos teóricos del proceso de Ultrafiltración

El comportamiento de una membrana se define en función de su **Permeabilidad** y de su **Selectividad**. La situación deseada sería que ambos factores fuesen elevados, pero normalmente, el aumento de uno de ellos va acompañado de la disminución del otro. Por tanto, el objetivo siempre es lograr un balance adecuado entre ambos parámetros para cada aplicación.

La permeabilidad de una membrana viene dada por el **Flujo de permeado** (J_v) o volumen de fluido que atraviesa la membrana por unidad de tiempo y superficie (l/hm^2). En membranas porosas, la selectividad está asociada al **Coefficiente de retención o rechazo** (R_i) de un soluto con un determinado tamaño o peso molecular (i). Se define el **Cut-off** o **Peso molecular de corte** como el peso molecular mínimo que es retenido por la membrana con gran eficacia, correspondiente en general a un rechazo del 90% ($R_i = 0.90$).

En una membrana porosa, la permeabilidad y la selectividad dependen de la distribución de tamaños de poro que presenta la membrana. Si se considera una situación ideal, con una distribución uniforme de poros en la membrana y sin fenómenos de ensuciamiento, la descripción más simple del flujo de un fluido a través de una membrana porosa viene dada por la *Ley de Hagen-Poiseuille*¹⁴³:

$$J_v = \frac{\varepsilon \cdot d_p^2 \cdot P_T}{32 \cdot \Delta x \cdot \eta} \quad (\text{Ec.2.1})$$

donde ε es la porosidad superficial, d_p el diámetro del canal, P_T la presión total aplicada, Δx la longitud del canal y η la viscosidad cinemática del fluido filtrado. Como se puede apreciar, el flujo es directamente proporcional a la presión aplicada e inversamente proporcional a la viscosidad del fluido. La viscosidad depende a su vez principalmente de dos factores, la concentración de sólidos y la temperatura. Normalmente, al aumentar la temperatura, disminuye la viscosidad. Por tanto, J_v aumentará al incrementar la presión o la temperatura.

Sin considerar fenómenos de ensuciamiento, el **Coefficiente de retención observado o aparente** para un determinado soluto i monodisperso, $R_{o,i}$, se define como:

$$R_{o,i} = 1 - \frac{C_{p,i}}{C_{a,i}} \quad (\text{Ec.2.2})$$

Siendo $C_{p,i}$ y $C_{a,i}$ las concentraciones del soluto i en el permeado y en la alimentación, respectivamente. Dicho coeficiente es función de la presión y de la velocidad de flujo y del peso molecular.

En los procesos de filtración mediante membranas aparece una complicación adicional, la **polarización por concentración**. Este fenómeno consiste en la acumulación del soluto rechazado en la superficie de la membrana, que forma una especie de gel o capa fina, haciendo que la concentración del soluto en la superficie de la membrana sea mayor que en el seno de la disolución de alimentación¹⁴⁴⁻¹⁴⁸. Las consecuencias de este efecto son la drástica disminución del flujo de permeado, la acusada reducción de la eficiencia en la separación y la obstrucción de la membrana.

Por tanto, teniendo en cuenta que existe una concentración $C_{m,i} > C_{a,i}$ en contacto directo con la membrana, se define el **Coefficiente de retención verdadero, $R_{v,i}$** :

$$R_{v,i} = 1 - \frac{C_{p,i}}{C_{m,i}} \quad (\text{Ec.2.3})$$

El fenómeno de la polarización por concentración se explica por el modelo de capa o película en la superficie de la membrana. Dicho modelo asume que existe una zona donde la concentración decrece desde C_m en la membrana, hasta C_a , a lo largo de una distancia δ en la fase de retenido o alimentación (figura 2.7).

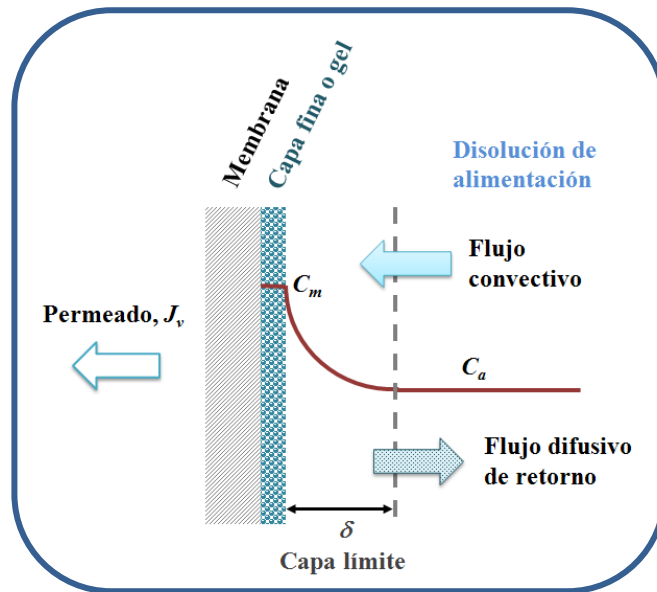


Figura 2.7.- Esquema del fenómeno de polarización por concentración.

En este caso, el flujo de permeado a través de la membrana, J_v , viene dado por la siguiente ecuación:

$$J_v = K_m \cdot \ln \frac{C_{m,i} - C_{p,i}}{C_{a,i} - C_{p,i}} \quad (\text{Ec.2.4})$$

donde K_m es el **Coefficiente de transferencia de masa**:

$$K_m = \frac{D}{\delta} \quad (\text{Ec.2.5})$$

siendo D el coeficiente de difusión en disolución y δ el espesor de la capa límite donde se produce el gradiente de concentración.

Teniendo en cuenta las **Ec 2.2** y **2.3**, la **Ec 2.4** puede reescribirse de la siguiente forma:

$$\ln \frac{1-R_{o,i}}{R_{o,i}} = \ln \frac{1-R_{v,i}}{R_{v,i}} + \frac{J_v}{K_m} \quad (\text{Ec.2.6})$$

Según la teoría de la capa o película, cuando se forma un gel en la membrana, C_m aumenta lentamente y el flujo de permeado se hace prácticamente independiente de la presión. Entonces, se asume que el transporte a través de la membrana es principalmente convectivo, lo que da lugar a una relación C_p/C_m prácticamente constante y a un máximo en el coeficiente de retención verdadero, R_{max} . Por tanto, el primer término de la parte derecha de la ecuación anterior se puede considerar constante y una representación de $\ln ((1-R_{o,i})/R_{o,i})$ frente a J_v sería una recta con $1/K_m$ como pendiente, y R_{max} se puede obtener a partir de la ordenada en el origen. De esta forma, midiendo el flujo de permeado, calculando el factor de transferencia de masa, y conociendo el coeficiente de retención observada, se puede determinar el coeficiente de retención verdadero¹⁴⁹⁻¹⁵¹.

Por otro lado, el coeficiente de transferencia de fase se puede calcular en base a analogías con los procesos de transferencia de calor, por combinación de los números adimensionales de Sherwood (Sh), Reynolds (Re), y Schmidt (Sc)¹⁵²:

$$Sh = A(Re)^\alpha (Sc)^\beta \quad (\text{Ec.2.7})$$

donde A , α y β son constantes y los números adimensionales de **Sherwood (Sh)**, **Reynolds (Re)**, y **Schmidt (Sc)** son:

$$Sh = \frac{K_m \cdot d_h}{D} \quad (\text{Ec.2.8})$$

$$Re = \frac{v \cdot \rho \cdot d_h}{\eta} \quad (\text{Ec.2.9})$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D} \quad (\text{Ec.2.10})$$

donde:

- d_h es el diámetro hidráulico: $d_h = 4 \cdot (\text{Área transversal del canal} / \text{Perímetro transversal del canal})$

- v es la velocidad: $v = Q / \text{Área}_{\text{transversal TOTAL del canal}}$
- Q el caudal en m³/h a la presión de trabajo
- η y ρ son la viscosidad cinemática (poises) y la densidad del fluido, respectivamente.

En el caso de membranas planas, con canales cortos y planos, se supone un régimen laminar ($0 \leq Re \leq 1800$), donde la velocidad del fluido es baja y el líquido se desplaza como una serie de capas que se deslizan entre sí, sin que exista transferencia de materia entre ellas. Considerando esta suposición, el número de Sherwood se puede reescribir en función de la longitud del canal, L .

$$Sh = 0.664(Re)^{0.5}(Sc)^{0.33}\left(\frac{d_h}{L}\right)^{0.50} \quad (\text{Ec.2.11})$$

Conociendo el coeficiente de retención observado ($R_{o,i}$) y el coeficiente de difusión en disolución (D), y calculando Re , Sc y Sh se podría determinar K_m . A partir del coeficiente de transferencia de masa, K_m , se puede conocer el coeficiente de retención verdadero, $R_{v,i}$.

Por tanto, para medir el coeficiente de retención verdadero, es necesario conocer el coeficiente de difusión; éste a su vez depende del peso molecular de la sustancia disuelta en agua y de su radio hidrodinámico en disolución. Existen diversos trabajos en los que el radio hidrodinámico para un PEG de un determinado peso molecular se calcula por Dispersión de luz dinámica (DLS, *Dynamic Light Scattering*)¹⁵³. En esta tesis, con el objetivo de tener una disolución más cercana a la realidad, se decidió usar una disolución acuosa de una mezcla de glicoles que abarcan un amplio intervalo de pesos moleculares entre 1000 y 100000 g/mol. Como consecuencia, no fue posible obtener un valor experimental del coeficiente de difusión en agua para una mezcla de pesos moleculares y solo se pudieron calcular los valores de los coeficientes de retención observada. A pesar de esta limitación, los valores obtenidos han cumplido con los objetivos iniciales del trabajo.

Por otra parte, se ha podido llevar a cabo una completa **caracterización funcional y estructural** de todas las membranas preparadas¹⁵⁴. En cuanto a la caracterización funcional, se han realizado medidas de permeabilidad para agua pura y para una disolución de una mezcla de poliglicoles de diferentes pesos moleculares, que permitió el cálculo de los coeficientes de retención observada, y por último se realizó un estudio de ensuciamiento con una disolución acuosa de albumina de suero bobino (BSA), que es un patrón universalmente aceptado para estos ensayos. En cuanto a la caracterización estructural, se ha observado la morfología de las membranas mediante microscopía diferencial de barrido, SEM, y se ha hecho un estudio preliminar para la determinación de la porosidad (distribución y tamaño medio de poro) mediante porosimetría de desplazamiento líquido-líquido.

2.3.- Experimental

2.3.1.- Membranas asimétricas porosas

A partir de las PAAs sintetizadas se prepararon membranas asimétricas porosas empleando el método de **inversión de fase por vía húmeda** o **precipitación por inmersión** (figura 2.8) con las siguientes etapas:

- Preparación de disoluciones de polímero y ajuste de su viscosidad usando una concentración adecuada.
- Extensión de la disolución de manera uniforme sobre un soporte (vidrio o tejido).
- Inmersión del conjunto en un baño de coagulación, que contiene un no-disolvente miscible con el disolvente.
- Lavado exhaustivo de las membranas para eliminación completa del disolvente.

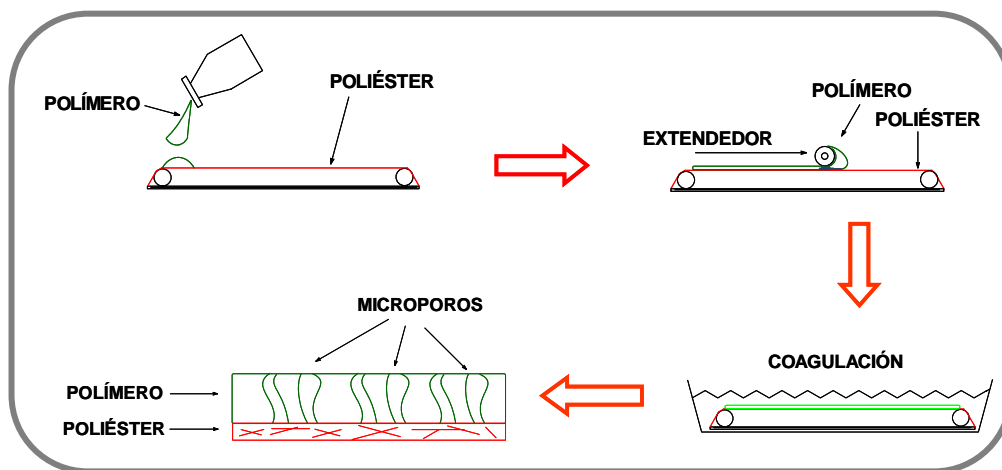


Figura 2.8.- Esquema de la técnica de *inversión de fase* por vía húmeda para obtener membranas asimétricas porosas.

Todas las disoluciones preparadas se filtraron con microfiltros de jeringa de tamaño de poro de 1 μm y se extendieron sobre un soporte de poliéster (tejido-no-tejido), usando una máquina extendedora de películas (*Paint-Applicator*, Lumanquin) mediante un depósito-aplicador de acero a un espesor 200 μm y a una velocidad de aplicación de 7 cm/s (figura 2.9). Seguidamente, el conjunto se coaguló en un baño de agua destilada a una temperatura controlada de 20 °C donde se dejó durante 1 hora. Posteriormente, cada membrana se lavó en un vaso de precipitado con agua destilada y con agitación para asegurar la eliminación completa del disolvente. Finalmente, las membranas se conservaron sumergidas en una disolución acuosa de glicerina al 20% (p/p) en bolsas de cierre hermético hasta su evaluación.

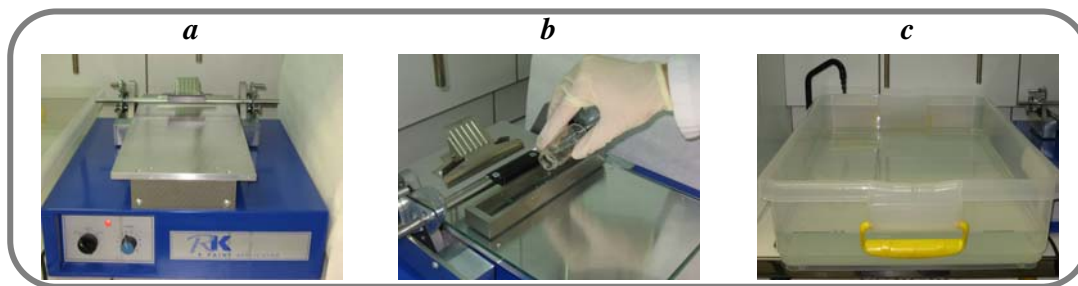


Figura 2.9.- *a*) Máquina extendedora de disoluciones, *b*) Depósito-aplicador de acero de 4 espesores (50, 100, 150, 200 μm) y *c*) Baño de coagulación.

En todos los casos y previamente a la preparación de la membrana se procedió a medir la viscosidad cinemática (cp) de cada disolución, usando para ello un viscosímetro de rotación *Brookfield DV-II+*. Todas las medidas de viscosidad se hicieron a temperatura ambiente y se tomó como valor la media de cuatro medidas a diferentes velocidades de giro del rotor del viscosímetro (50, 100, 150 y 200 rpm).

2.3.2.- Caracterización y Propiedades de Membranas

Tanto el corte transversal, como la superficie de las membranas porosas fueron inspeccionadas mediante **Microscopía Electrónica de Barrido** (*Scanning Electron Microscopy*, SEM). Antes de examinar las muestras por SEM, éstas se montaron en portas de aluminio y se cubrieron con una delgada capa de metal para hacerlas conductoras con un *Sputter Coater* marca *Polaron modelo SC7640*. Se tomaron micrografías a diferentes aumentos en dos microscopios electrónicos: *Modelo XL30 ESEM, Philips* y *Modelo S-8000, Hitachi*.

A partir de las micrografías de SEM de la superficie de las membranas se llevó a cabo un **análisis digital de imagen** (ADI) mediante el programa *ImageJ*. Las imágenes digitales se describen como un mosaico de puntos denominados píxeles, y en este caso cada pixel posee un tono o nivel de gris diferente dependiendo de si es o no un poro. De esta forma se ha podido calcular la distribución de tamaños de poro de algunas membranas analizadas y como consecuencia los valores de diámetros medios para cada caso.

La **cromatografía de exclusión por tamaños** (SEC), se llevó a cabo a partir de la disolución acuosa de alimentación de una mezcla de PEGs de diferentes pesos moleculares y del permeado obtenido haciendo pasar la disolución a través de las membranas. Se utilizó una columna de *Polymer Labs (PL aquagel-OH MIXED)* de 8 μm de diámetro de poro nominal, con flujo de 1 mL/min de agua Milli-Q microfiltrada y ultrasonificada. Los patrones de calibrado tuvieron pesos moleculares comprendidos entre **194 y 490000 g/mol** y la concentración fue de 1 mg/ml.

Las medidas de **porosimetría de desplazamiento líquido-líquido** (*Liquid-liquid displacement porosimetry*, LLDP) se realizaron en un dispositivo automatizado desarrollado en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Valladolid. Se emplearon muestras de 4.7 cm de diámetro y dos líquidos inmiscibles (agua destilada e *i*-butanol). Previamente a la evaluación de las muestras, se sumergieron las membranas en agua y se hizo vacío en el sistema durante 1.5 horas para llenar totalmente los poros. A continuación, la membrana se introduce en la celda y se desplaza el agua que se encuentra en los poros con el *i*-butanol controlando la presión. Estas medidas se realizaron a una temperatura constante de 25°C, manteniendo la célula dentro de un baño de agua termostatzado. La característica principal del equipo es el uso de una bomba de jeringa *CIUO-250D*, que permite flujos precisos y sin fluctuaciones que hacen innecesario cualquier tipo de amortiguación.

Para las medidas de permeación con BSA se utilizaron disoluciones de 0.1% en agua. Se controlaron las concentraciones de alimentación y permeados mediante un **espectrofotómetro UV-VIS** *Varian Cary 100* a una longitud de onda de 280 nm. El rechazo de BSA se calculó usando la siguiente ecuación:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{A_I}{A_0} \right) \times 100 \quad (\text{Ec.2.12})$$

donde A_I es el valor de la absorbancia del permeado y A_0 el valor de la absorbancia de la disolución de la alimentación.

2.3.3.- Ensayos de Ultrafiltración

Los ensayos de UF se llevaron a cabo en un dispositivo que consta de:

- Un depósito, donde se almacena el agua o la disolución con el soluto a separar. La temperatura de este depósito se controla con un baño de circulación criostático.
- Una bomba de paletas específica para UF de acero inoxidable (*SGS Bombas*).
- Dos manómetros situados uno a la entrada y otro a la salida de la celda. Con ellos se controla la presión durante todo el experimento. El manómetro de salida prácticamente señala la misma presión que el de entrada (3 bares), por no existir apenas caída de presión durante el filtrado.
- Una válvula a la salida de la célula, que regula el flujo de salida.
- Un rotámetro, con el que se controla el flujo a lo largo del ensayo.

- Una célula para UF de flujo tangencial (con un área efectiva de $5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$), cuyo esquema se representa en la figura 2.10. La membrana se coloca dentro de la célula con la cara activa hacia la alimentación, de manera que el tejido aporta resistencia mecánica a la membrana.

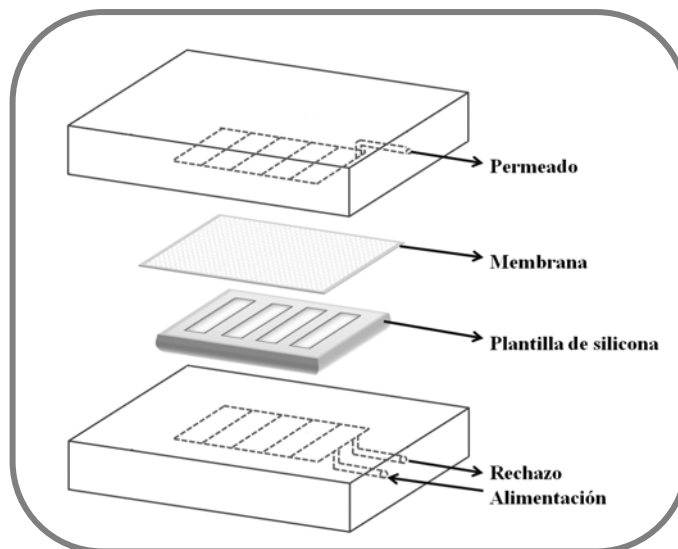


Figura 2.10.- Esquema de la célula de ultrafiltración.

El área efectiva de la célula está repartida en cuatro secciones mediante una plantilla de silicona, tal como se muestra en la figura 2.11.

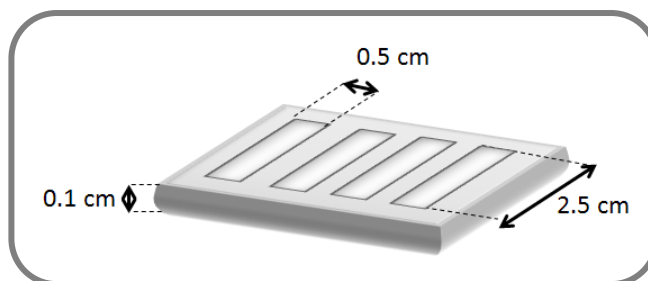


Figura 2.11.- Plantilla de silicona que determina el área efectiva de la membrana.

El permeado se recoge en una probeta que se encuentra continuamente apoyada sobre una balanza granataria, de manera que se van tomando valores del permeado por pesada cada 10 minutos durante todo el ensayo. Por tanto, se calcula el flujo del permeado por pesada en función del tiempo, del área efectiva y de la presión de trabajo ($J_v = \frac{V}{A \cdot t}$ l/hm²bar). El esquema del dispositivo se presenta en la figura 2.12.

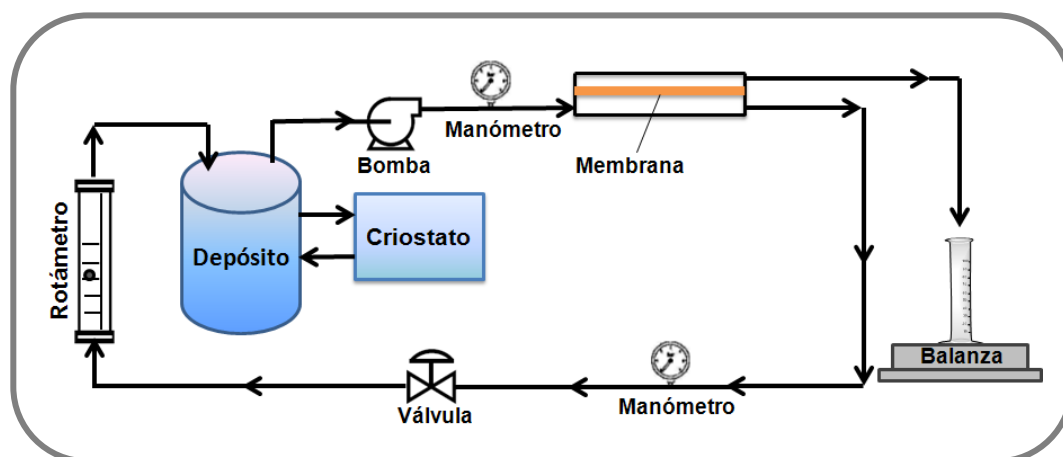


Figura 2.12.- Esquema del dispositivo de UF con flujo dinámico tangencial.

Las medidas de ensuciamiento se realizaron con una disolución acuosa de BSA en polvo liofilizado ($\geq 96\%$), con peso molecular medio de 66000 g/mol, suministrada por *Sigma-Aldrich*, a una concentración de 1 g/l. Para lograr que la BSA sea totalmente soluble en agua, se preparó una disolución tampón a pH=8, mediante disoluciones acuosas 0.1M de Na_2HPO_4 y HCl.

2.4.- Discusión

2.4.1.- Membranas asimétricas porosas.

En la preparación de membranas porosas mediante la técnica de **inversión de fase** hay diversos factores que influyen en la morfología final de la membrana. Estos factores son: el disolvente utilizado, la concentración de polímero, el uso de aditivos, la composición y la temperatura del baño de coagulación, el tiempo que transcurre antes de llevar a cabo la coagulación de la membrana (tiempo de evaporación), la temperatura y humedad ambiental, etc. Existen muchos estudios que demuestran que variando uno de estos parámetros, la estructura de la membrana, el tamaño y distribución de los poros pueden cambiar^{12,155-159}.

Debido a esto, antes de preparar las membranas a partir de las PAAs sintetizadas en el laboratorio, fue necesario poner a punto el método de fabricación con una poliamida comercial (Trogamid®)¹⁶⁰⁻¹⁶², cuya estructura se presenta en la figura 2.13.

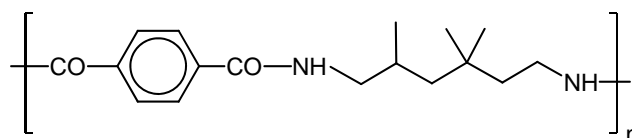


Figura 2.13.- Estructura química de los poliamida comercial Trogamid®.

Además, con fines comparativos, también se evaluó una membrana comercial de polisulfona (PSf®).

Para la fabricación de todas las membranas a partir de la poliamida Trogamid® y de las PAAs sintetizadas, se prepararon a temperatura ambiente disoluciones en DMF a las concentraciones (%p/p) que se muestran en la tabla 2.2.

Tabla 2.2.- Concentraciones ensayadas para las disoluciones de los distintos polímeros en DMF.

POLÍMERO	C (% p/p)
pDDS-IPA	12,14
pDDS-5OH	12,14
SDB-DABA	12, 14
550-10	12, 14, 16
550-25	14, 16, 18
550-50	16, 18, 20
550-75	18, 20
1100-10	16, 18
1100-25	18, 20
Trogamid®	12 - 20
Membrana PSf®	-

2.4.2.- Caracterización y Propiedades de Membranas

2.4.2.1.- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido, SEM, utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. El equipo cuenta con un filamento que genera un haz de electrones para iluminar la muestra, provocando la reflexión de otros electrones por parte de la misma (electrones secundarios), que se recogen para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma (en este caso, la superficie o el corte transversal de las membranas). El haz de electrones primarios de elevada energía puede dañar las muestras poliméricas, por lo que es necesario el recubrimiento de ésta con una fina capa conductora, normalmente de oro. Esta técnica posee una gran profundidad de campo, que permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra y gracias a su gran resolución permite caracterizar la morfología de las membranas porosas.

Previamente al recubrimiento con la capa de oro, se llevó a cabo la preparación de las muestras. Para ello, se enjuagaron con *i*-propanol con el fin de desplazar la disolución en la que se conservan las membranas (disolución acuosa de glicerina). Para obtener micrografías de la sección de la membrana es necesario partir una tira fina dentro de nitrógeno líquido, sin embargo para obtener imágenes de la superficie solo es necesario identificar la superficie que se quiere analizar.

Mediante la técnica SEM, se obtuvieron micrografías de la sección transversal y de la superficie de todas las membranas. En las micrografías de la sección transversal de las membranas preparadas a partir de las poliamidas sintetizadas en el laboratorio, se pudo observar que presentan una estructura asimétrica con un gradiente en el tamaño de los poros que va aumentando desde su superficie hacia el interior de la membrana donde se abre la estructura en cavidades, al igual que en las membranas preparadas a partir de la poliamida comercial Trogamid® o la que presenta la membrana comercial de PSf®. En la figura 2.14, se muestran las micrografías de SEM del corte transversal de algunas membranas. Es posible apreciar la estructura e incluso el tamaño de poro en alguna zona a mayores aumentos, pero no es fácil relacionarlo con los valores de flujo de permeado, pues como ya se ha comentado existen muchas variables que pueden influir en la preparación de la membrana y aquí solo hemos jugado con la concentración y la viscosidad de la disolución^{163,164}.

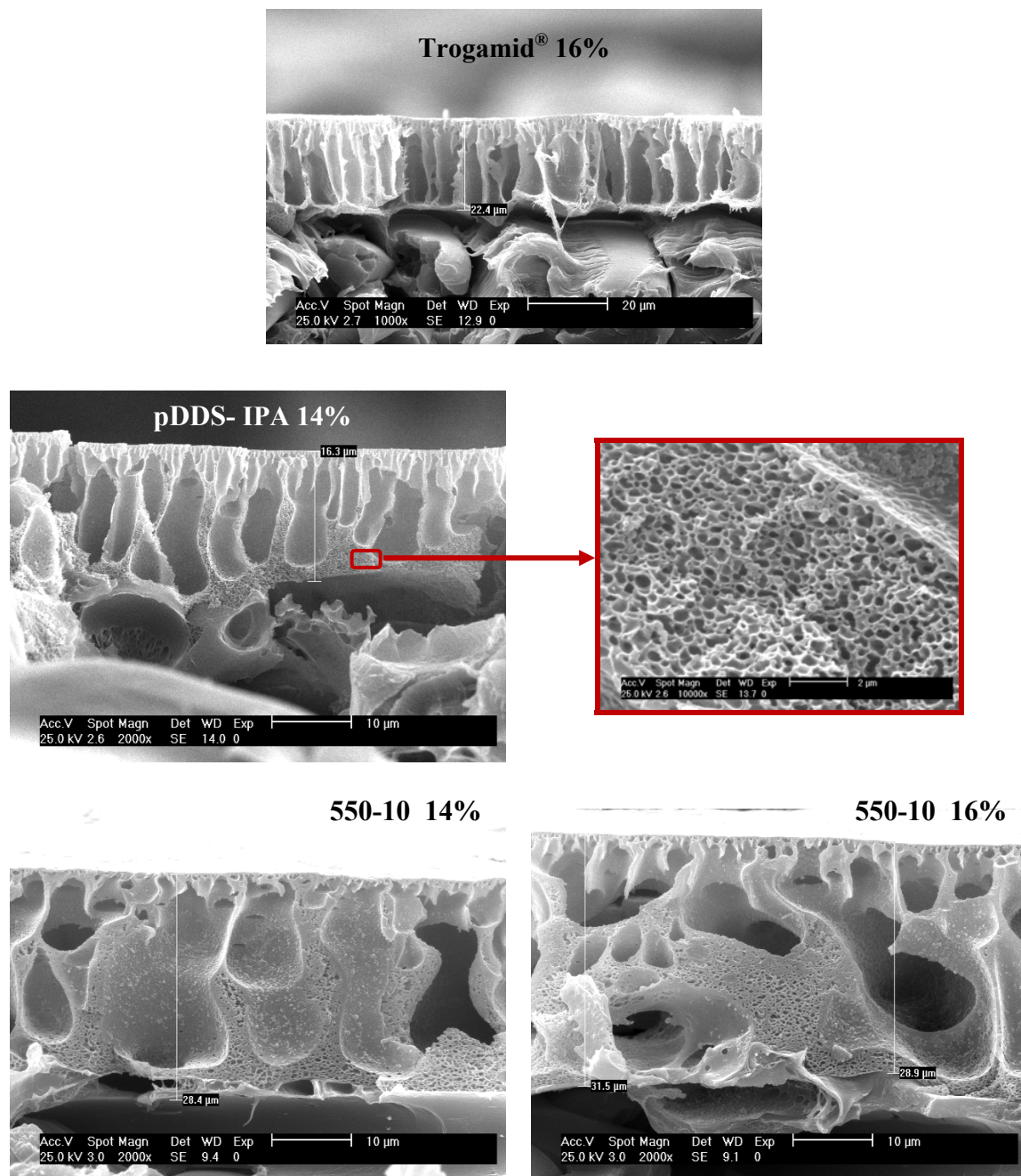


Figura 2.14.- Micrografías de la sección transversal de algunas membranas porosas.

También se realizaron micrografías de la superficie de las membranas, para comprobar la existencia de poros, que son los que realmente van a determinar la selectividad de este tipo de membranas. Es muy difícil hacer una comparativa y correlacionar estos resultados con valores de flujo obtenidos, pues todas las membranas no se pueden preparar a la misma concentración. Por tanto, se realizaron las micrografías de superficie en las membranas que habían dado un menor peso molecular de corte para cada polímero. En la figura 2.15, se presentan micrografías de la superficie de algunas de estas membranas.

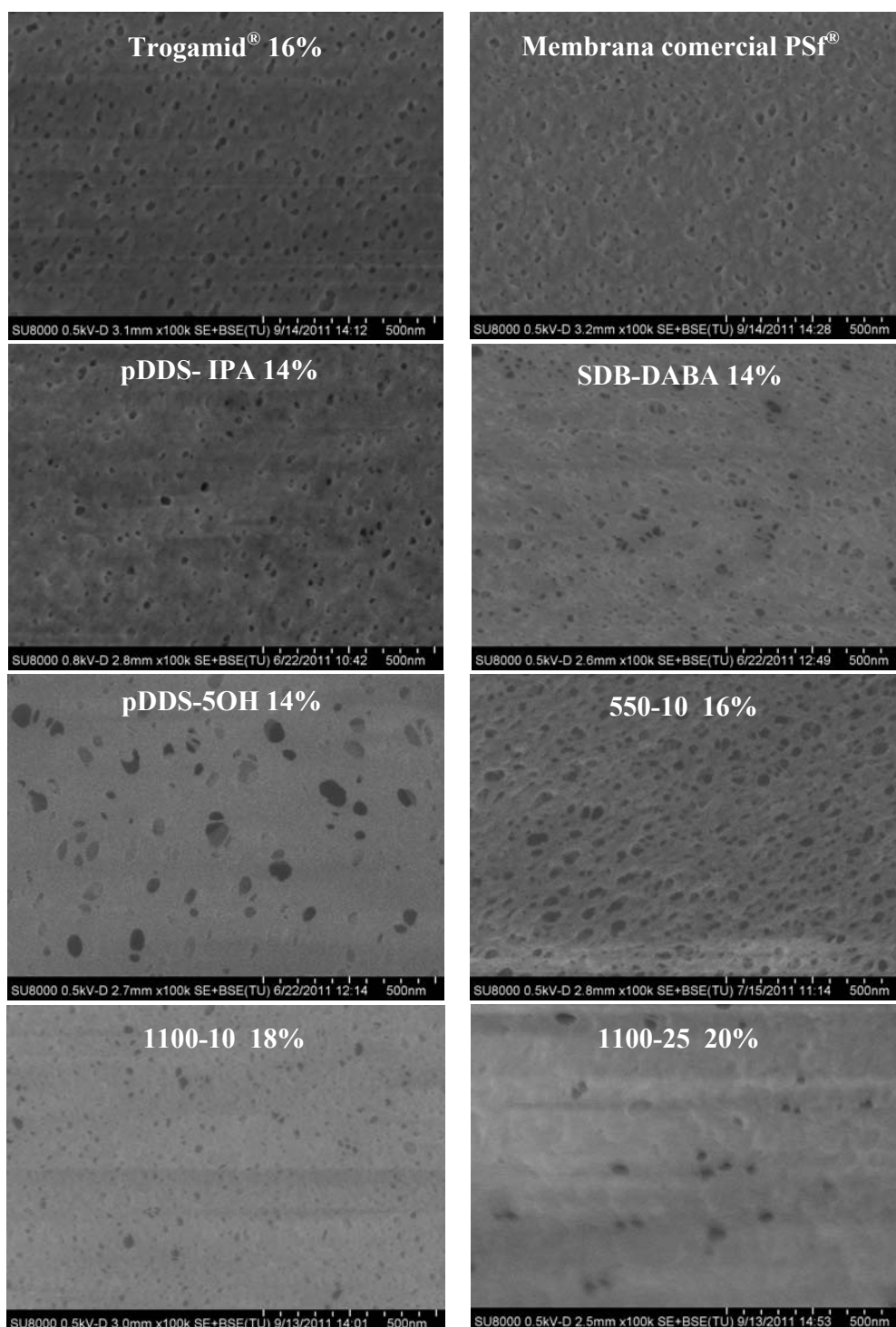


Figura 2.15.- Micrografías de la superficie de membranas de diferentes polímeros

2.4.2.2.- Análisis Digital de Imagen (ADI)

Con objeto de realizar una estimación del tamaño de poro para las micrografías de SEM de la superficie de algunas membranas, se realizó un análisis digital de imagen, ADI¹⁶⁵⁻¹⁶⁷. Para ello, se ha empleado un programa específico de análisis y tratamiento de imágenes, *ImageJ*. Siguiendo el mismo procedimiento de análisis para todas las micrografías, las imágenes digitales se describen como un mosaico de puntos denominados píxeles, y en este caso cada pixel posee un tono o nivel de gris diferente dependiendo de si pertenece o no a un poro.

En primer lugar, se seleccionaron todos aquellos píxeles de la imagen que estuviesen contenidos en un intervalo determinado de nivel de gris y que corresponden a los poros que se desea medir, tal y como se observa en la figura 2.16.

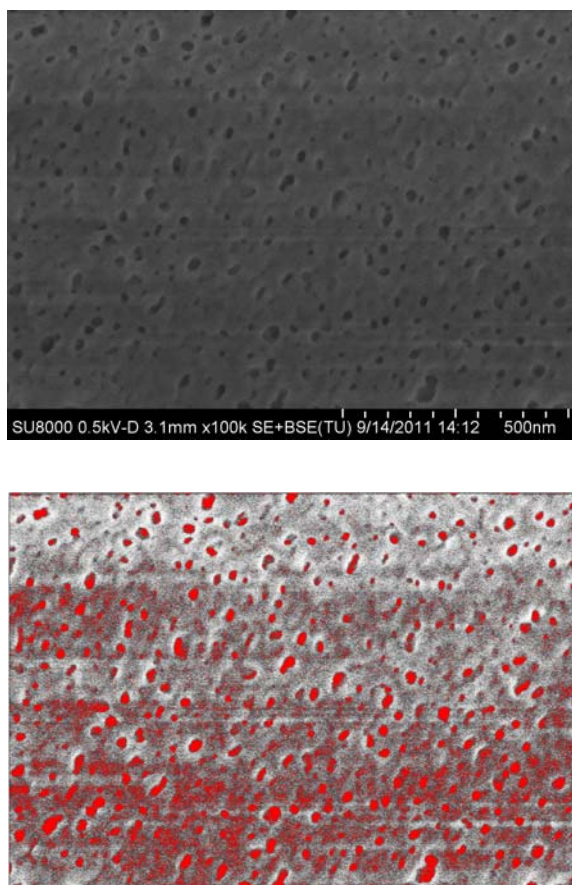


Figura 2.16.- Selección de píxeles en función de niveles de gris.

De esta forma, se generó una imagen binaria compuesta de píxeles detectados (que son los poros de la imagen) y de píxeles no detectados (que son el fondo de la imagen), como se muestra en la figura 2.17. En las imágenes generadas por este programa, normalmente existe lo que se conoce como “ruido”, es decir, algunos píxeles o puntos, que realmente no son poros y que pueden introducir información falsa al análisis.

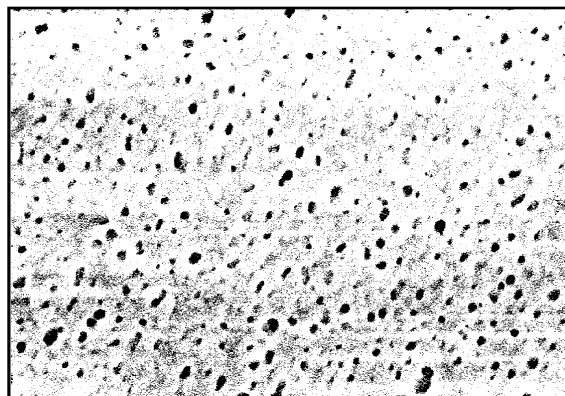


Figura 2.17.- Imagen binaria generada.

Por tanto, es necesario aplicar una serie de filtros más exhaustivos para eliminar dicho “ruido” y obtener finalmente imágenes como la mostrada en la figura 2.18, y así llevar a cabo la medida del tamaño de los poros.

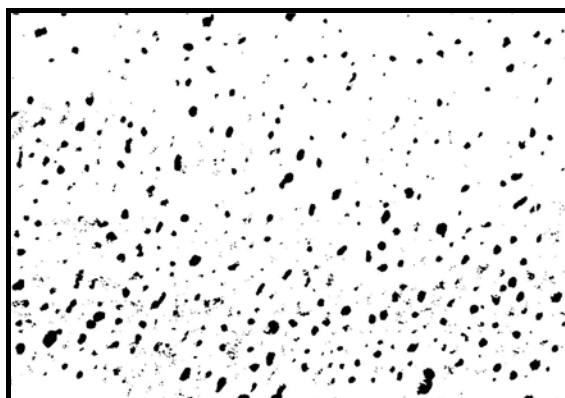


Figura 2.18.- Imagen binaria tras eliminación del “ruido”.

En las micrografías analizadas en este trabajo, debido a la poca diferencia en los tonos de los píxeles, el análisis ha resultado muy laborioso. Los filtros aplicados no han podido ser más estrictos porque esto afectaría a los bordes de los verdaderos poros y en consecuencia se subestimaría el tamaño real de los mismos.

Tras este análisis digital de las imágenes y mediante un tratamiento estadístico de los datos, fue posible hallar la distribución y los diámetros medios de los tamaños de poro. Los diámetros estadísticos aceptados para caracterizar las partículas en dos dimensiones son: el *diámetro de Martin* (d_M), *diámetro de un círculo* (d_C) y *diámetro Feret* (d_F). En este caso, el valor de diámetro calculado por el programa utilizado es el **diámetro Feret** (d_F), que se define como la distancia entre dos tangentes trazadas en lados opuestos de la partícula, paralelas a alguna dirección fija (figura 2.19).

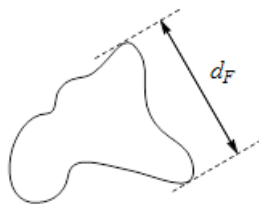


Figura 2.19.- Representación de la medida de un diámetro Feret.

A continuación, en la tabla 2.3 se detallan los valores medios de diámetro Feret hallados a partir de las micrografías de SEM de algunas membranas.

Tabla 2.3.- Valores de d_F medio hallados para algunas micrografías de SEM.

Membrana	$d_{F1,medio}$ (nm)	$d_{F2,medio}$ (nm)
Trogamid[®] 16%	-	15.51
Membrana Comercial (PSf[®])	-	9.92
pDDS-IPA 14%	3.79	14.03
pDDS5OH 14%	6.42	33.20
SDB-DABA 14%	-	13.14
550-10 16%	-	17.42
550-25 18%	-	10.33
550-50 20%	4.11	10.20
550-75 20%	10 – 60	
1100-10 18%	-	9.82
1100-25 20%	-	38.70

En todos los casos, se observaron 2 distribuciones de tamaño de poro, pero sólo en el caso de las membranas de las poliamidas **pDDS-IPA**, **pDDS-5OH** y **550-50** se trata de dos distribuciones reales. En el resto de los casos, la primera distribución, con $d_F < 2nm$, corresponde en realidad a “ruido” que el programa tiene en cuenta erróneamente, por lo que considera una primera distribución de poros muy pequeños, que hay que despreciar, pues no existen esos tamaños de poro realmente. A modo de ejemplo en la figura 2.20, se muestran los histogramas obtenidos para algunas membranas analizadas (Trogamid[®], pDDS-IPA y 550-25).

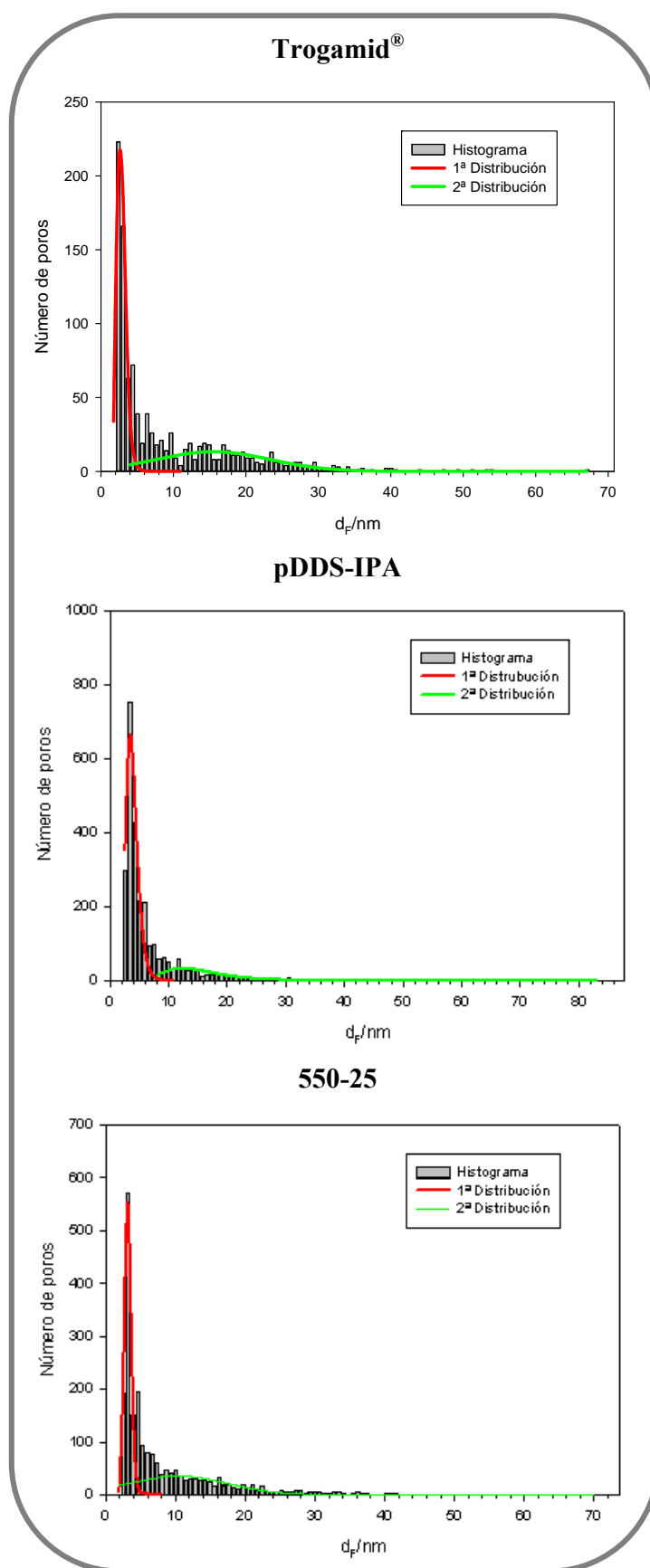


Figura 2.20.- Histogramas y distribuciones de tamaño de poro para las membranas de Trogamid®, pDDS-IPA y 550-25

En el caso de la micrografía de la membrana preparada a partir de la poliamida **550-75**, la población de los poros es muy reducida y carece de sentido aplicar un análisis estadístico. Sólo se puede decir que se han encontrado poros en un intervalo de 10-60 nm. Se ha observado que en las membranas de las poliamidas con mayor grado de modificación (**550-75** y **1100-25**), las poblaciones de poros son menos numerosas y el tamaño de poro es mayor que en las membranas de las poliamidas con bajos grados de modificación.

En general, se puede decir que, seleccionando una concentración adecuada de las poliamidas sintetizadas, se pueden alcanzar tamaños de poros similares a los encontrados en las membranas de los polímeros comerciales.

2.4.3.- Ensayos de Ultrafiltración

Los equipos de filtración pueden operar de dos formas: filtración transversal y filtración tangencial (figura 2.21). En la filtración transversal, la alimentación se dirige en dirección perpendicular a la membrana, es decir hay una corriente de entrada y otra de salida. En la filtración tangencial, la alimentación es impulsada por la bomba tangencialmente a la superficie de la membrana, por lo que hay una corriente de entrada y dos de salida (rechazo y permeado). Si la alimentación contiene partículas relativamente grandes, el uso de un flujo tangencial es ventajoso, ya que limita la deposición de los sólidos en la superficie de la membrana y permite mantener mayores flujos de permeado a lo largo de la operación. Por este motivo la mayoría de los módulos de UF a nivel industrial operan de forma tangencial.

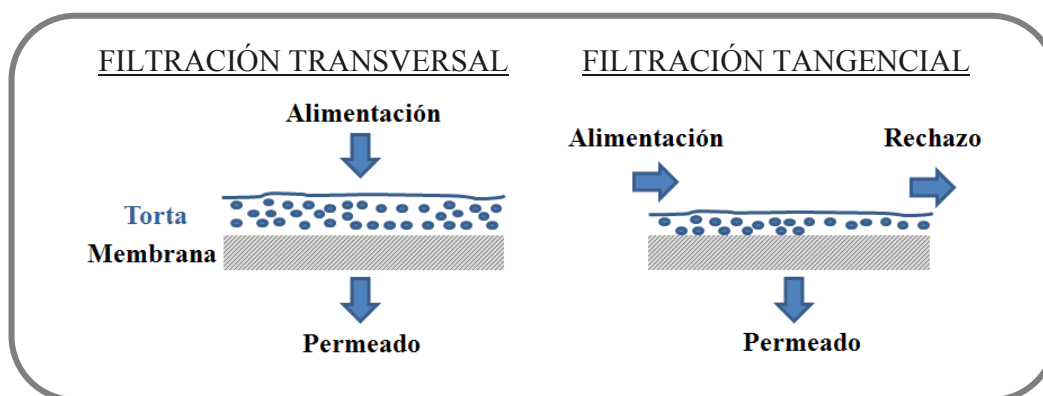


Figura 2.21.- Flujos en filtración transversal y filtración tangencial.

Con el objetivo de evaluar las membranas de UF de la forma más similar a la usada en la industria, en este trabajo se ha usado una célula de flujo tangencial.

Teniendo en cuenta el área efectiva (determinada por la plantilla de silicona representada en la figura 2.11 en la parte experimental del presente capítulo), conociendo el caudal de trabajo a 3 bares ($Q = 1.58 \text{ l/min} = 2.63 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$) y calculando el área total de

los cuatro canales ($20.8 \times 10^{-6} \text{ m}^2$), se puede hallar la velocidad del fluido dentro de la instalación (1.27 m/s). Calculando el perímetro de los cuatro canales (0.0483m), se puede conocer el diámetro hidráulico, d_h , (0.017m), ya que:

$$d_h = \frac{A_{\text{transversal}_{4\text{canales}}}}{\text{Perímetro}_{4\text{canales}}} \quad (\text{Ec.2.13})$$

Sabiendo además que la densidad y viscosidad del agua pura ($\rho = 1 \text{ g/ml} = 10^3 \text{ Kg/m}^3$, y $\eta = 0.01 \text{ poise} = 10^{-3} \text{ Kg/ms}$), se puede calcular el número de Reynolds: $Re = 2180$, que corresponde a un régimen de transición mucho más próximo al régimen laminar que al turbulento, tal como se había supuesto.

2.4.4.- Estudio preliminar de preparación de membranas asimétricas porosas a partir de una poliamida comercial

Debido a la gran cantidad de factores que influyen en la formación de la morfología de la membrana durante el proceso de fabricación, se llevó a cabo en primer lugar un estudio preliminar con la poliamida comercial (Trogamid[®]), para ver cómo influyen en la permeabilidad de la membrana y en su morfología, las siguientes variables:

- Tiempo que transcurre antes de llevar a cabo la coagulación de la membrana (tiempo de evaporación)
- Composición del baño de coagulación
- Concentración de polímero en la disolución
- Mezcla de disolventes en la disolución de polímero (DMF/THF), DMF/ γ -butirolactona)
- Aditivos en la disolución de polímero (PEG-2000)

De esta manera, se normalizó el método de preparación de membranas asimétricas porosas para alcanzar una buena reproducibilidad en las muestras.

Primero se fijaron la velocidad de extensión de las películas de polímero, el espesor usado en el aplicador de la máquina extendidora y la temperatura del baño precipitante.

La deposición de la película de polímero para la preparación de las membranas se hizo de manera automática sobre un soporte de poliéster. La máquina extendidora permite unas velocidades entre 0.5 y 12.5 cm/s. Se eligió una **velocidad de extensión de 7 cm/s**, pues se comprobó que era una velocidad adecuada para lograr una deposición uniforme de la capa de polímero sobre el soporte.

El aplicador usado para extender las películas de polímero permite 4 espesores: 50, 100, 150, y 200 μm . Es importante señalar que resulta muy difícil controlar el espesor final de las membranas y además hay que tener en cuenta que al extender las películas de polímero sobre el tejido de poliéster, es inevitable que se produzca percolación en menor a mayor grado a través de dicho tejido. Para estudiar cómo puede influir el paso del aplicador en el espesor final de las membranas y en sus valores de flujo de permeado, se prepararon membranas de Trogamid® a una misma concentración (14% p/p en DMF) usando como espesor del aplicador 150 y 200 μm .

Como se puede observar en la figura 2.22, se obtiene una membrana con espesor ligeramente mayor cuando usamos un espesor del aplicador de 200 μm . Además se aprecia el aumento del tamaño de poro, desde la superficie a la base de la membrana, con una capa superficial virtualmente densa (“*piel*”) y cavidades de gran tamaño en la proximidad del tejido-no tejido soporte.

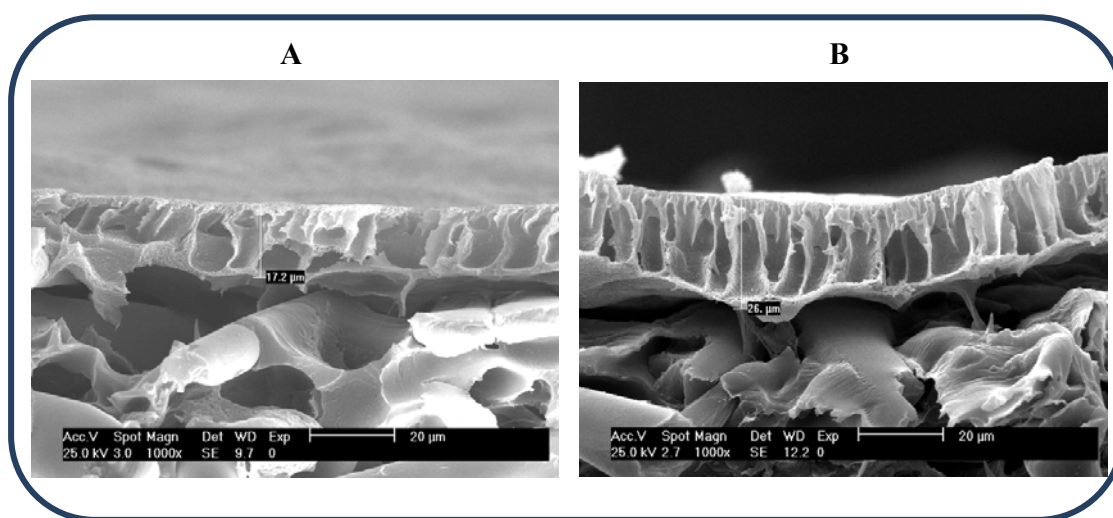


Figura 2.22.- Micrografías del corte transversal de dos membranas de Trogamid® (14% p/p en DMF) usando un espesor del aplicador de **A)** 150 μm y **B)** 200 μm .

Se midió también el flujo de agua pura de ambas membranas en la celda de ultrafiltración y se obtuvo un valor ligeramente menor para la membrana preparada con un espesor del aplicador de 200 μm , como se puede observar en la figura 2.23. Se puede apreciar el comportamiento típico del flujo de permeado con el tiempo para membranas porosas, J_v , que va decreciendo progresivamente hasta alcanzar un régimen estacionario donde se mantiene aproximadamente constante. Este comportamiento es el habitual si tenemos en cuenta el fenómeno de compactación del poro con la presión de trabajo, en este caso 3 bares.

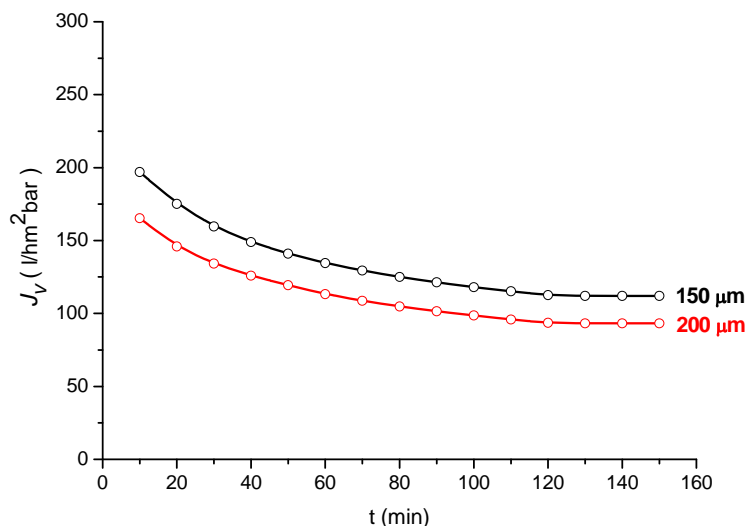


Figura 2.23.- Curvas del flujo de permeado de agua pura para las membranas de Trogamid® preparadas a diferentes espesores de aplicador.

Por tanto, se decidió preparar todas las membranas con un **espesor del aplicador de 200 μm** para así poder apreciar mejor la estructura de la membrana, y porque no se producen variaciones significativas de la permeabilidad.

El estudio de la temperatura del baño precipitante, se llevó a cabo preparando membranas de Trogamid® a una misma concentración (14% p/p en DMF). Dichas membranas se coagularon en un baño de agua a diferentes temperaturas (15, 20, 25 y 30 °C). Se pudo comprobar que a 20°C se obtenía un mayor valor de permeabilidad¹⁶⁸, tal y como se puede observar en la figura 2.24. Por tanto, se decidió coagular finalmente todas las membranas a 20 °C.

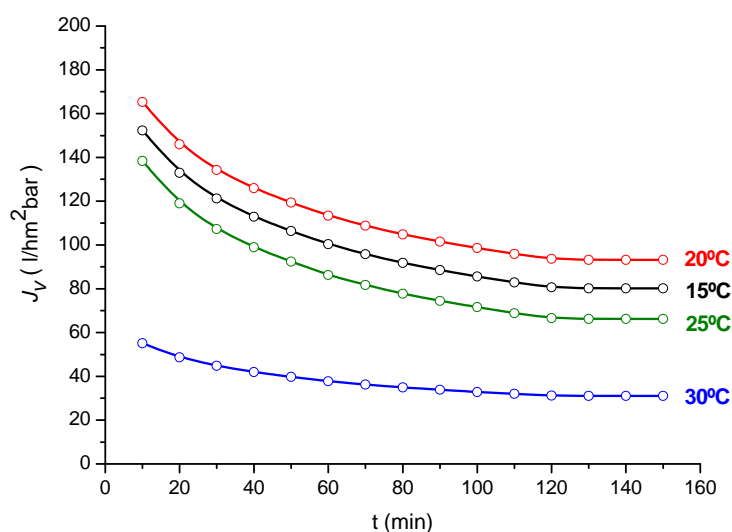


Figura 2.24.- Curvas del flujo de permeado de agua pura para membranas de Trogamid® coaguladas en un baño de agua a distintas temperaturas.

- Influencia del tiempo de evaporación

A continuación, para estudiar cómo puede influir el tiempo de evaporación (tiempo que transcurre desde que se deposita la membrana sobre el tejido hasta que se coagula en el baño), se prepararon membranas de Trogamid® (16% p/p en DMF) y se precipitaron en un baño de agua destilada inmediatamente después de extenderlas, esperando 30 segundos y esperando 1 minuto. Se midió el flujo de agua destilada de cada una, y se obtuvieron las curvas de permeabilidad que se muestran en la figura 2.25.

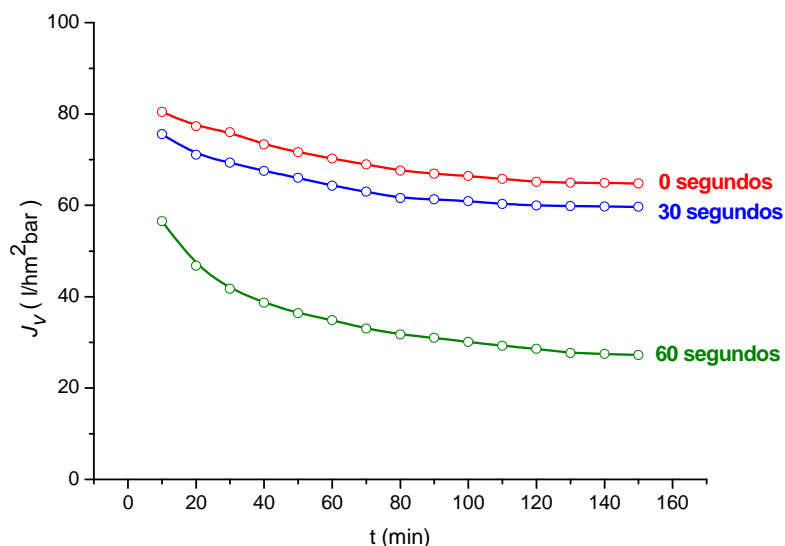


Figura 2.25.- Curvas del flujo de permeado de agua pura para membranas de Trogamid® preparadas a diferentes tiempos de evaporación.

Los valores de flujo de permeado (J_v) tras alcanzar el estado estacionario se reflejan en la tabla 2.4. Claramente, al aumentar el tiempo de espera para coagular la membrana, disminuye bruscamente el flujo de permeado. Tan solo esperando 1 minuto, el flujo de permeado desciende más de un 50%. Esto confirma el hecho de que las películas de polímero coagulan rápidamente por la acción de la humedad ambiental y la evaporación del disolvente. Por tanto, en este trabajo, todas las membranas se coagularon inmediatamente después de realizar la deposición de la película de polímero.

Tabla 2.4.- Valores de permeabilidad en función del tiempo de pre-coagulación.

t pre-coagulación (s)	J_v (l/hm ² bar)
0	64.8
30	59.7
60	27.2

- Influencia de la composición del baño de coagulación

Para analizar como influye la composición del baño de coagulación en el flujo de permeado, se prepararon membranas de Trogamid® (16% p/p en DMF) y se precipitaron en un baño de agua destilada, y en baños con diferentes proporciones de DMF/agua. La selección de DMF se justifica porque al ralentizar el procesos de coagulación de la membrana se obtiene, en general, una estructura porosa más favorable para dar soporte mecánico al no formarse “fingers” de gran tamaño^{137,169}. Se midió el flujo de agua destilada de cada membrana, y se obtuvieron las correspondientes curvas de permeabilidad. Los valores de los flujos de permeado en estado estacionario alcanzados para cada caso se representan frente a la proporción de DMF utilizada en el baño de coagulación en la figura 2.26.

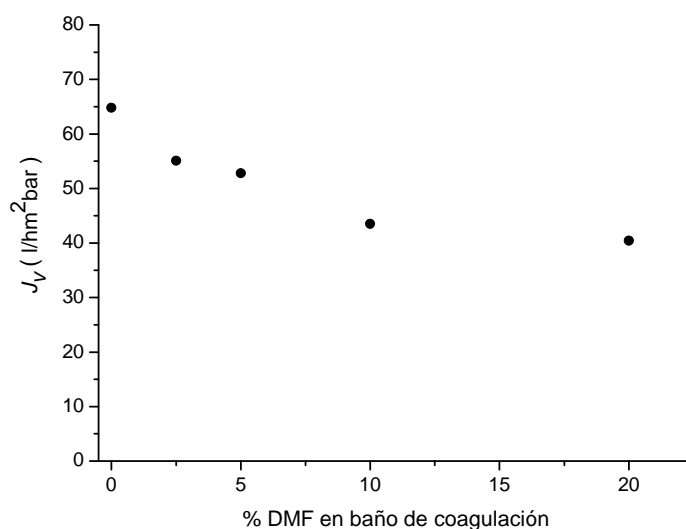


Figura 2.26.- Flujo de permeado frente a la % DMF en el baño de coagulación

Sin embargo, se observa que a mayor cantidad de DMF usada en el baño de coagulación, los valores de flujo disminuyen, lo que indica que no es una buena alternativa para la formación de membranas de poliamida. Por tanto, en este trabajo, todas las membranas se obtuvieron empleando agua destilada en el baño de coagulación. Se realizaron micrografías de SEM del corte transversal de estas membranas, y no se apreciaron diferencias en la morfología en comparación con las membranas precipitadas en un baño de coagulación compuesto únicamente por agua destilada.

- Influencia de la concentración de polímero

Con la finalidad de conocer cómo afectaría la concentración de la disolución de polímero empleada en la fabricación de las membranas, se prepararon disoluciones a diferentes concentraciones de Trogamid® en DMF (entre 12 – 20% (p/p)). Los valores de los flujos de permeado en función de la concentración se representan en la figura 2.27. Se

puede observar que al aumentar la concentración de polímero, baja el valor de flujo de permeado de agua pura.

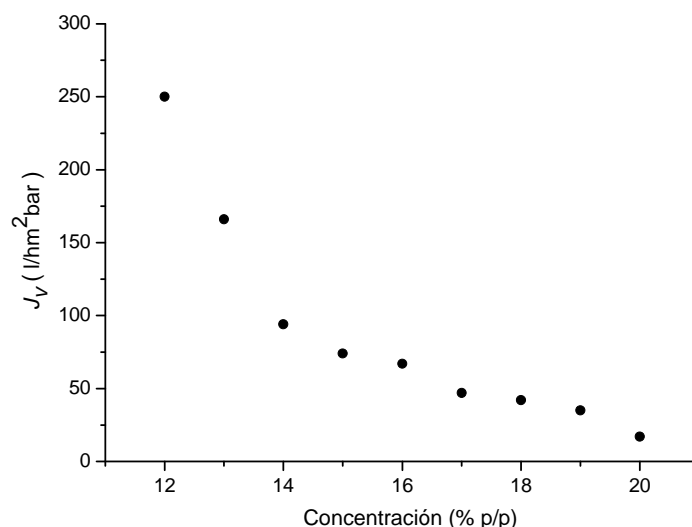


Figura 2.27.- Flujo de permeado frente a la concentración de la disolución de polímero

Este resultado era el esperado, pues al aumentar la cantidad de polímero en la disolución, aumenta su viscosidad y el líquido precipitante (agua) encuentra más dificultad para entrar en la disolución de polímero y formar los poros. Es razonable admitir además, que al aumentar la concentración de polímero en la disolución, los poros que se forman son más pequeños. Efectivamente, esto se pudo corroborar mediante la técnica de **Porosimetría de desplazamiento líquido-líquido (LLDP)**.

Como se explica en la parte experimental de este capítulo, es necesaria una previa preparación de las muestras a evaluar con esta técnica. Se impregna la membrana con el *líquido humectante* (agua), y a continuación se desplaza con otro *líquido empujante* (*i*-butanol saturado con agua). Controlando la presión y el caudal a través de la membrana, se pueden obtener el radio de poro usando la *ecuación de Cantor*, siempre que el ángulo de contacto entre la interfase líquido-líquido y el material de la membrana sea asumido como cero¹⁷⁰⁻¹⁷³.

$$P = \frac{\gamma}{r} \quad (\text{Ec.2.14})$$

donde **P** es la presión aplicada, **r** el radio de poro y **γ** la tensión interfacial. Para agua destilada/*i*-butanol saturado con agua: $\gamma = 1.7 \text{ mN/m}$.

En la figura 2.28, se representa el tamaño de poro medio obtenido por esta técnica en función de la concentración de la poliamida comercial Trogamid® usada en la preparación de las membranas. Se observa que al aumentar la concentración de polímero va disminuyendo el radio de poro medio hasta alcanzar un valor de concentración por encima

del cual permanece prácticamente constante, siguiendo la misma dependencia encontrada entre el flujo de permeado y la concentración de polímero.

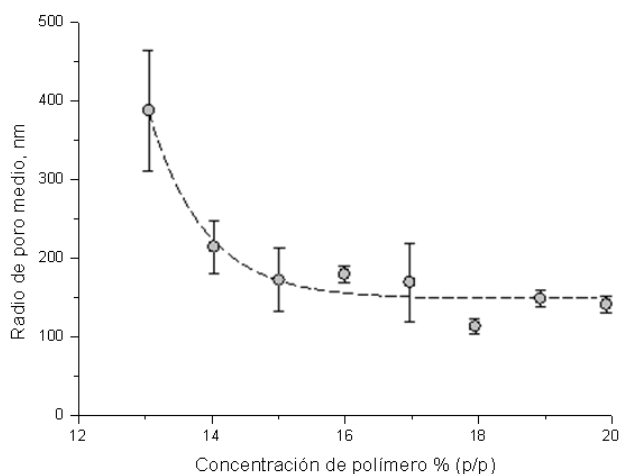


Figura 2.28.- Radio de poro medio frente a la concentración de Trogamid®

Mediante micrografías de SEM del corte transversal de estas membranas, se puede observar también que al aumentar la concentración de la disolución de polímero, aumenta el espesor final de la membrana porosa formada (figura 2.29).

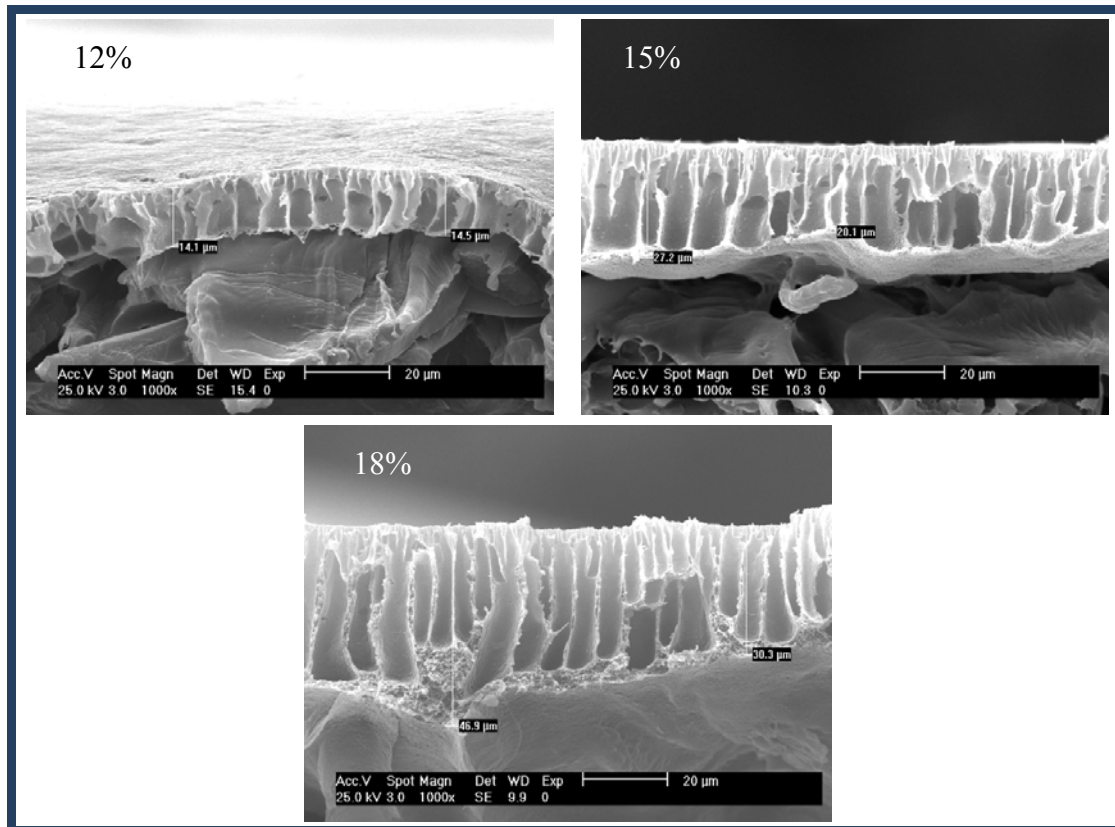


Figura 2.29.- Micrografías del corte transversal de membranas porosas de Trogamid®

Este aumento del espesor puede asociarse al hecho de que al aumentar la concentración de la disolución de polímero, va aumentando el valor de la viscosidad de la disolución (η_c) tal y como se refleja en la figura 2.30 y la percolación de la disolución de polímero a través del tejido va a estar más impedida, haciendo posible que se alcancen mayores espesores en la membrana porosa final.

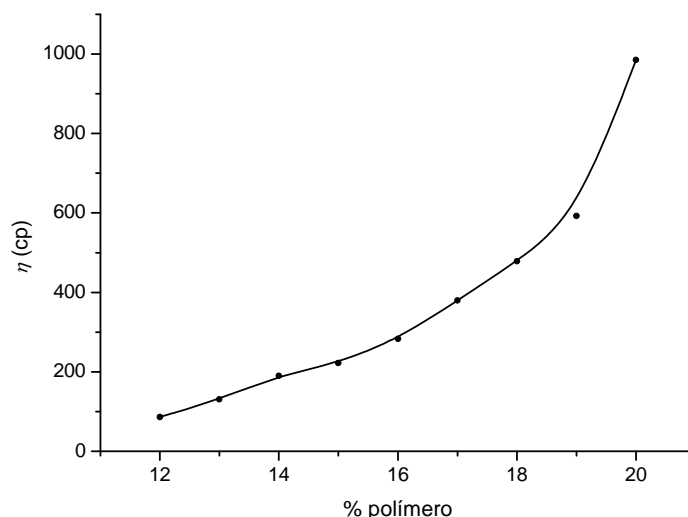


Figura 2.30.- Variación de los valores de viscosidad cinemática (η_c) frente a la concentración usada en las disoluciones de Trogamid®.

- Influencia de la mezcla de disolventes en la disolución de polímero

Se probaron dos mezclas: DMF con Tetrahidrofurano (THF) y DMF con γ -Butirolactona (GBL).

► **DMF / THF**

En este caso, se prepararon disoluciones de Trogamid® al 16% (p/p) en una mezcla de DMF y THF (10, 20, 30 y 40%), para ver el efecto que produciría en el flujo de las membranas porosas preparadas. No se pudieron emplear porcentajes más elevados de THF, porque la poliamida comercial no es soluble. Dichas membranas se evaluaron bajo condiciones de UF con agua destilada y se obtuvo el valor del flujo de permeado para cada caso.

En la figura 2.31, se representan los valores de flujo frente a la concentración de THF utilizada. Se puede observar que cuando aumenta la cantidad de THF usado en la mezcla inicial, el flujo de permeado de las membranas desciende considerablemente. Con solo un 10% de THF se puede lograr una reducción de un 40% del flujo de permeado. En consecuencia, el THF no es un buen aditivo (co-solvente) para aumentar el flujo.

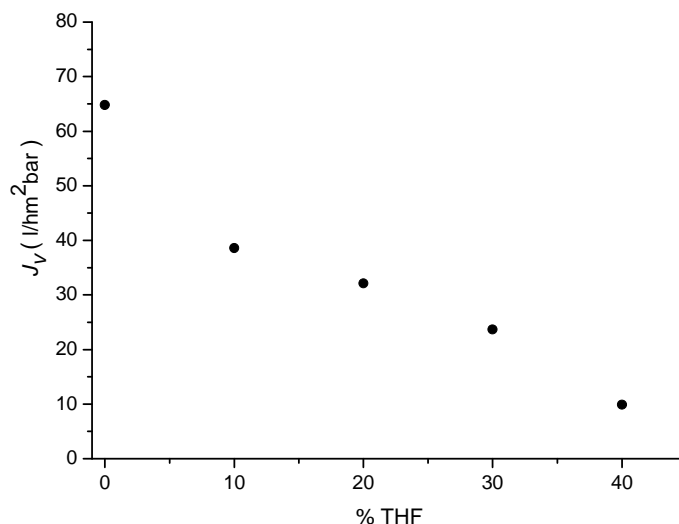


Figura 2.31.- Valores de flujo de permeado frente al % de THF utilizado en las disoluciones de Trogamid®

Una tendencia similar ha sido reportada por varios autores^{174,175}. Esto puede deberse a que el punto de ebullición del THF está muy por debajo del de la DMF, por lo que es posible que al realizar la extensión de la película de polímero sobre el tejido se produzca una evaporación rápida del THF y como consecuencia se forme en la cara de la membrana que está en contacto con el aire una capa cuasi densa más rápidamente que cuando se usa como disolvente únicamente DMF. Se podría pensar que esta capa formada podría retardar el intercambio entre el disolvente de la disolución y el no-disolvente, haciendo más lenta la coagulación, lo que daría lugar a una estructura tipo esponja y sin poros alargados, pero las micrografías de SEM realizadas al corte transversal de estas membranas revelan que la morfología de la membrana no ha cambiado.

► DMF / γ -Butirolactona

La γ -Butirolactona (GBL) combina poca volatilidad y miscibilidad con el agua, por lo que *a priori*, parece un disolvente interesante para estudiar como afecta su uso al flujo de permeado de las membranas. Algunos autores han publicado anteriormente resultados positivos en este sentido¹⁷⁶.

Se prepararon disoluciones de Trogamid® al 16% (p/p) en una mezcla de DMF y GBL (10, 20 y 30%). No se pudieron emplear mayores % de GBL debido a problemas de solubilidad, ya que se inducía la precipitación de la poliamida. Tras la preparación de las membranas, se evaluaron con agua destilada y se obtuvo el valor del flujo de permeado para cada caso. En la figura 2.32, se representan estos valores de flujo en función del % de GBL. Se observa claramente como al aumentar el % de GBL, aumenta el flujo de permeado de agua pura, y que usando la GBL en una proporción de un 10% con respecto a la DMF, se

puede aumentar el flujo de permeado aproximadamente en un 35% en comparación con la membrana preparada sólo con DMF.

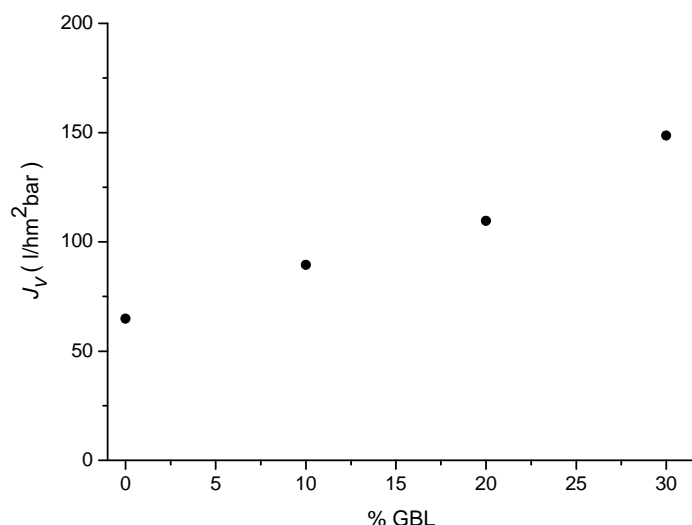


Figura 2.32.- Valores de flujo de permeado frente al % de GBL utilizado en las disoluciones de Trogamid[®]

Existen algunos trabajos que afirman que con el uso de la GBL como disolvente se podría lograr cambiar la morfología de la membrana y obtener estructura tipo esponja^(ref.), pero esto ocurre para unas proporciones de GBL entre 75-80% y en este caso no fue posible alcanzarlas¹⁷⁷. Las micrografías de SEM del corte transversal de estas membranas no muestran cambios en la morfología con respecto a la membrana preparada solo con DMF como disolvente.

- Influencia de aditivos (PEG-2000) en la disolución de polímero

Para explorar cómo influye el empleo de un aditivo en la disolución de polímero, se prepararon membranas de Trogamid (16% en DMF) añadiendo un 10% y un 20% de PEG-2000. Las membranas así obtenidas, se evaluaron con agua destilada y se obtuvo el valor del flujo de permeado para cada una. En la figura 2.33, se representan los valores de flujo en función del % de PEG-2000 empleado. Se observa como al aumentar el % de aditivo, aumenta el flujo de permeado de agua pura, y que usando un 10% de polietilenglicol se puede triplicar el valor del flujo de permeado. Esto puede deberse a que el PEG es soluble en el agua y al llevar a cabo la coagulación de la membrana, éste se disolverá en el agua dejando poros más grandes que hagan que aumente el valor del flujo¹⁷⁸.

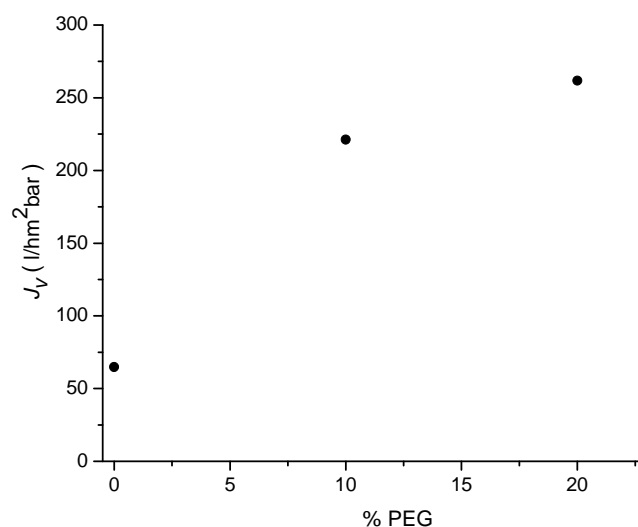


Figura 2.33.- Valores de flujo de permeado frente al % de PEG utilizado en las disoluciones de Trogamid®

Todas las membranas se conservaron en una disolución acuosa de glicerina al 20 % (p/p) hasta su evaluación. Se comprobó que a partir de una concentración del 10 % de glicerina en agua destilada la estructura porosa de la membrana no sufre apenas compactación, manteniendo su flujo de permeado prácticamente constante a lo largo del tiempo (meses después de preparar la membrana).

2.4.5.- Ensayos de UF con membranas asimétricas porosas de las poliamidas y los copolímeros PAA-g-PEG sintetizados

Una vez optimizadas las condiciones para la preparación de las membranas asimétricas porosas con un polímero comercial, se procedió a la fabricación y estudio de las membranas de las poliamidas sintetizadas en el laboratorio a 200 μ m de espesor del aplicador, baño coagulación a 20°C y sin tiempo de evaporación previa a la coagulación de la membrana. Se realizaron los siguientes ensayos:

- Se midió por triplicado el flujo de permeado empleando agua destilada como alimentación.
- También por triplicado, se midió el flujo de permeado empleando una disolución acuosa de PEGs de diferentes pesos moleculares con una concentración total de 1 g/l en las mismas condiciones de temperatura, presión y caudal. Se calcularon los coeficientes de retención ideales (R_i), las curvas de rechazo y el *cut-off* al 90% o peso molecular de corte que la membrana es capaz de rechazar en un 90%. Para ello se usó la cromatografía de

exclusión por tamaños (SEC) empleando como eluyente agua Milli-Q. Se analizó cada permeado recogido justo antes de finalizar el ensayo (2-3 horas) cuando el flujo de permeado es estable con el tiempo.

- También se realizaron medidas de flujo de permeado con una disolución de una proteína de albumina de suero bovino, BSA, para calcular su rechazo a la misma.
- Las membranas evaluadas con BSA se lavaron durante 15 minutos en agua y se volvieron a evaluar con agua pura, para calcular la recuperación de flujo (FR) tras el ensuciamiento de la membrana con la proteína.

Todos los datos de flujos y retenciones son el resultado de una media aritmética de las tres medidas efectuadas para cada membrana en cada análisis.

2.4.5.1.- Evaluación con agua y con disolución de PEGs. Cálculo de pesos moleculares de corte

En cuanto a las medidas con agua destilada, en la figura 2.34 se representa como ejemplo el flujo de permeado (J_v) frente al tiempo, para membranas preparadas a partir del mismo polímero (**550-25**) a diferentes concentraciones (**14, 16 y 18%** p/p en DMF). Al igual que en la poliamida comercial, a mayor concentración de polímero, menor valor de flujo de permeado de agua. Se aprecia que J_v va decreciendo con el tiempo hasta alcanzar un régimen estacionario donde se mantiene aproximadamente constante, un comportamiento típico del flujo de permeado con el tiempo para membranas porosas. Aunque, se observa que para menores concentraciones de polímero la membrana tarda más en compactarse y en alcanzar el flujo estacionario. Esto podría deberse a que a menores concentraciones de polímero, los poros que se forman son más grandes y se compactan con mayor facilidad.

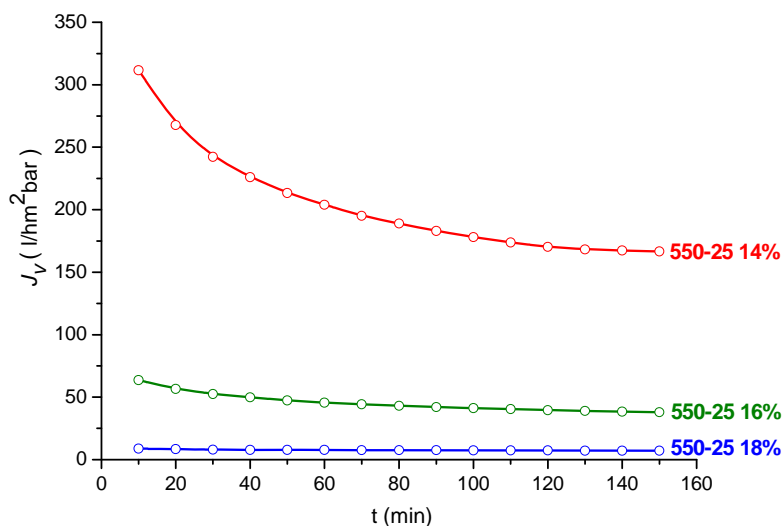


Figura 2.34.- Curvas del flujo de permeado de agua pura para las membranas de 550-25 a diferentes concentraciones

En la figura 2.35, también a modo de ejemplo, se representa J_v frente al tiempo para algunas membranas de distintos polímeros preparadas a partir de disoluciones de igual concentración (o lo más aproximada posible). Una mayor longitud de la cadena oxietilénica o un mayor grado de modificación, da lugar a un aumento de la permeabilidad de la membrana, consiguiéndose valores de flujo de permeado que superan a los obtenidos para la membrana de PAA comercial Trogamid® al 16 % (~65 l/hm²bar) o para la membrana de polisulfona comercial (~125 l/hm²bar). Este resultado vino a significar el primer indicio experimental de que las expectativas de mayor caudal por hidrofilia eran ciertamente fundadas.

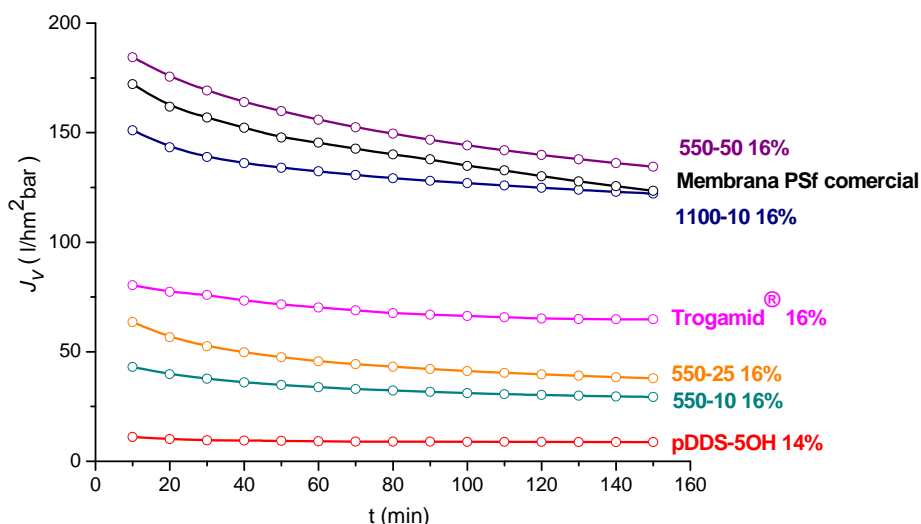


Figura 2.35.- Curvas del flujo de permeación de agua pura para las membranas de diferentes PAA preparadas

Tras estos primeros ensayos de permeación con agua, se procedió a la evaluación de las membranas empleando como alimentación una disolución acuosa de PEGs comerciales y polidispersos con pesos moleculares desde 10^3 hasta 10^5 g/mol, cubriendo así una amplia región de tamaños moleculares. Se utilizó una concentración total de esta disolución en agua Milli-Q de 1 g/l. La proporción de cada peso molecular se determinó experimentalmente de modo que el perfil de la curva obtenida en SEC tuviera una intensidad relativamente constante para todo el intervalo de pesos moleculares implicados. Se han empleado estos solutos porque presentan gran solubilidad en agua, poca adsorción química en las paredes de la membrana, y son asequibles en un amplio intervalo de pesos moleculares.

En la tabla 2.5 aparecen los PEGs empleados para preparar la alimentación y las cantidades usadas para preparar 10 litros de una disolución de concentración total de 1g/l. Los pesos moleculares de cada PEG son pesos moleculares promedio viscoso (M_v).

Tabla 2.5.- Cantidades de PEGs empleadas en la preparación de la disolución acuosa de alimentación.

PEGs-peso molecular	Peso (g)	PEGs-peso molecular	Peso (g)
PEG-1000	1.2	PEG-8000	0.5
PEG-2000	0.8	PEG-10000	0.5
PEG-3000	0.5	PEG-20000	0.9
PEG-4000	0.3	PEG-35000	2.4
PEG-6000	0.5	PEG-100000	2.4

La figura 2.36 muestra cuatro graficas correspondientes a la poliamida patrón y a las poliamidas de este trabajo. El comportamiento del flujo con respecto al tiempo en todos los casos es semejante, decreciendo hasta alcanzar el estado estacionario. Sin embargo, en el caso de la disolución acuosa de glicoles dicho estado estacionario se alcanza a un tiempo menor. Esto puede deberse a que el análisis tarda más en comenzar, ya que el flujo de permeado de la disolución de PEGs es menor al flujo de permeado del agua pura, por tanto, la membrana está inicialmente más tiempo bajo la presión de trabajo y las membranas han finalizado su compactación prácticamente al empezar el experimento. Además, el J_v decrece entre un 30 – 50 % cuando se filtra la disolución de PEGs con respecto a la filtración de agua.

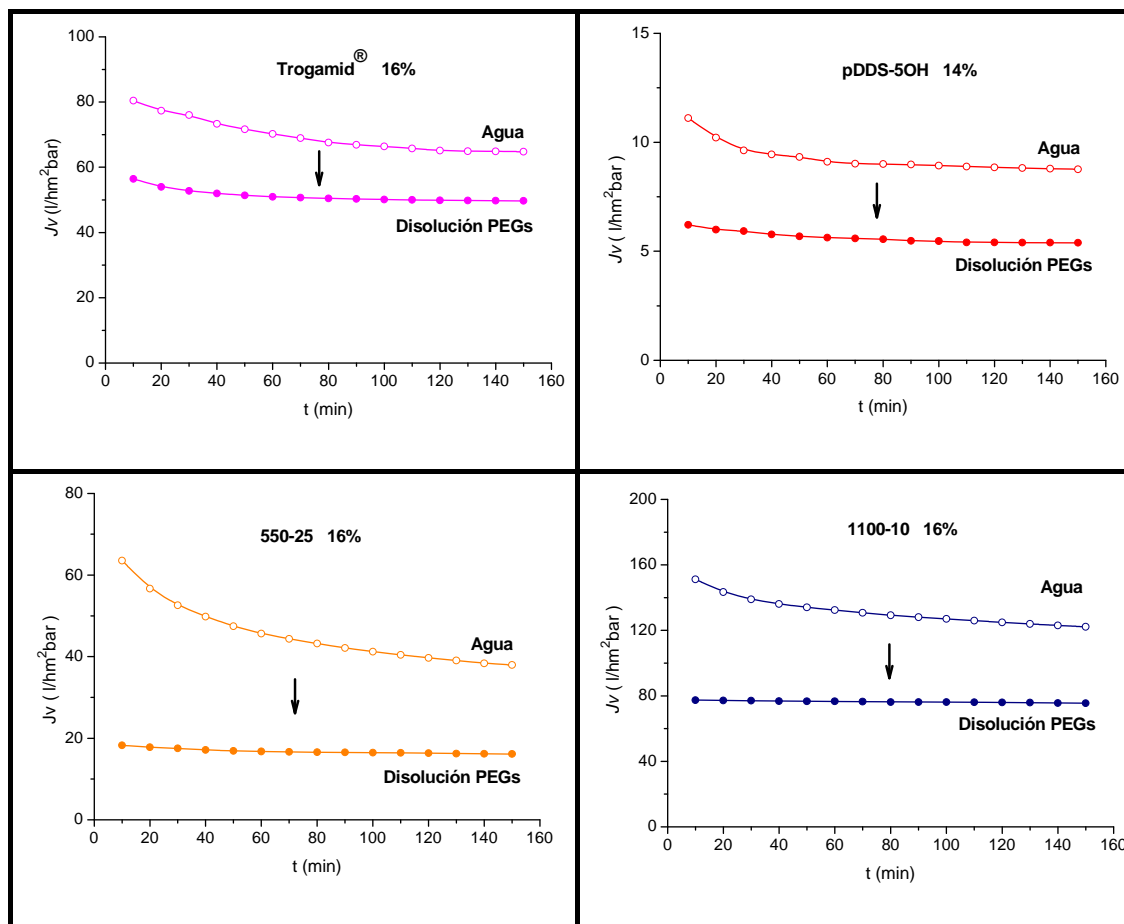


Figura 2.36.- Comparativa de las pérdidas de flujo de permeado de distintas membranas usando los dos tipos de alimentación, agua pura y disolución de PEGs.

Para determinar los pesos moleculares presentes tanto en la alimentación como en los permeados, mediante cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), fue necesaria la previa calibración del cromatógrafo. Este calibrado se llevó a cabo con patrones comerciales de polietilenglicol específicos con una distribución muy estrecha de pesos moleculares y una desviación del peso molecular nominal muy pequeña. En la figura 2.37 se muestra el cromatograma de la disolución de PEGs preparada y la recta de calibrado a partir de los patrones monodispersos, mediante la cual se relacionan los tiempos de elución en SEC con los pesos moleculares.

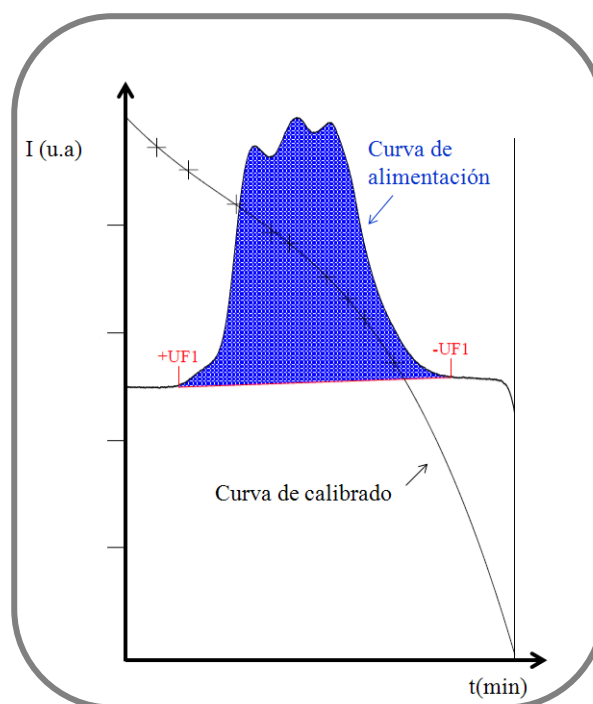


Figura 2.37.- Cromatograma de la alimentación de PEGs y recta de calibrado.

Empleando la cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), se obtuvieron curvas como las que se representan en la figura 2.38, para la alimentación (disolución PEGs) y para el permeado de cada membrana.

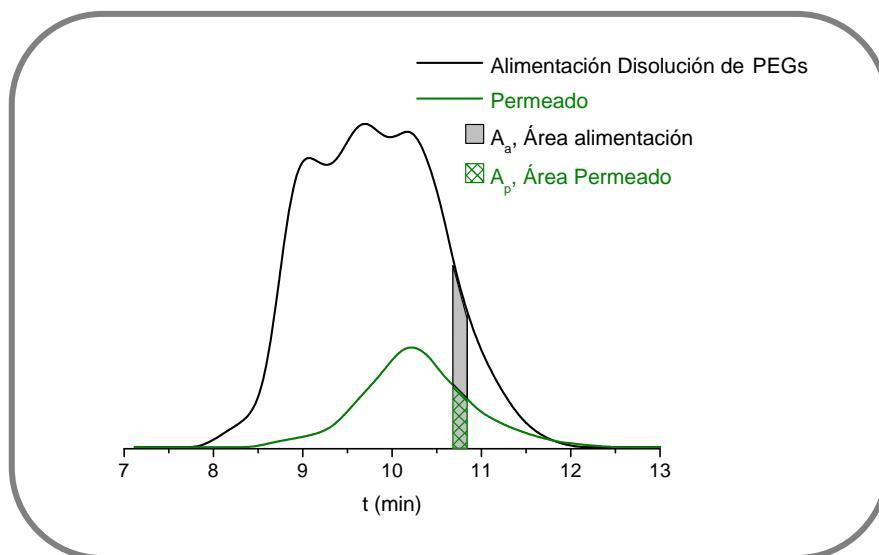


Figura 2.38.- Curvas de exclusión de la disolución de PEGs empleada como alimentación y de un permeado

La calibración se realiza de forma que divide las áreas bajo estas curvas en franjas y considera que el peso molecular, i , correspondiente a cada franja es el asociado al valor de tiempo en el centro de la franja. Además, obtiene el valor correspondiente al área de cada franja de la alimentación y del permeado, $A_{a,i}$ y $A_{p,i}$, lo que permite el cálculo del coeficiente de retención ideal para cada membrana utilizando la siguiente fórmula¹⁷⁹⁻¹⁸¹:

$$R_i = \frac{A_{a,i} - A_{p,i}}{A_{a,i}} = 1 - \left(\frac{A_{p,i}}{A_{a,i}} \right) \quad (\text{Ec.2.15})$$

Cuando $A_{a,i} = A_{p,i}$, $R_i = 0$, la membrana deja pasar todas las partículas de peso molecular i .

Cuando $A_{p,i} = 0$, $R_i = 1$, la membrana retiene todas las partículas de peso molecular i .

Considerando que el *cut-off* o peso molecular de corte, corresponde a un coeficiente de retención del 90% ($R_i = 0.90$), puede determinarse fácilmente representando R_i frente al peso molecular. En la figura 2.39, se representan dichas curvas para algunas de las membranas evaluadas. Al aumentar el peso molecular, R_i va aumentando, hasta un peso molecular límite a partir del cual la membrana retiene todas las partículas de ese tamaño o superior ($R_i = 1$).

Entre las membranas representadas, se puede apreciar cómo para las membranas del polímero **550-25**, un aumento de la concentración de polímero provoca un desplazamiento de la curva de retención hacia pesos moleculares menores. Al aumentar la concentración de polímero la membrana será más compacta, lo que se traduce en una mayor selectividad. Por otro lado, las membranas de los polímeros modificados pueden alcanzar retenciones cercanas a las membranas de los polímeros sin modificar o a la membrana de Trogamid® si se preparan en concentración adecuada.

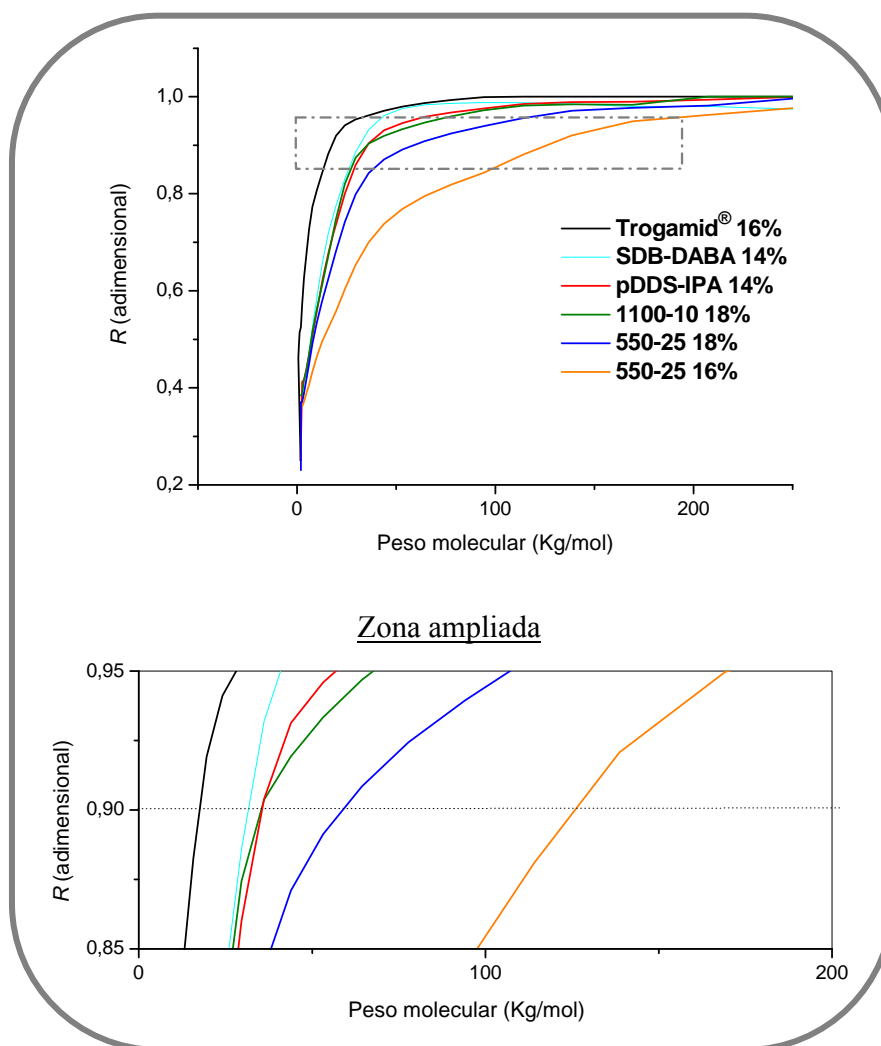


Figura 2.39.- Curvas de retención de PEGs para algunas membranas preparadas

Es muy complicado hacer un estudio comparativo entre membranas procedentes de diferentes polímeros, ya que en ocasiones resulta imposible preparar disoluciones a la misma concentración, debido al límite de solubilidad de las distintas estructuras. Intentando superar esta dificultad y buscando esta comparación, se prepararon membranas del mismo polímero a 2 ó 3 concentraciones distintas intentando que fueran lo más similares entre ellas y tratando además de encontrar un buen balance entre la permeabilidad y la selectividad. En la tabla 2.6 se resumen los principales parámetros para todas las membranas evaluadas de las poliamidas sintetizadas.

Tabla 2.6.- Valores obtenidos en las medidas de UF para las membranas evaluadas.

PAA	C, %	η_c (cp)	J_v agua (l/hm ² bar)	J_v Alimentación PEGs (l/hm ² bar)	Cut off, $R=0.90$ (g/mol)
Trogamid®	14	190	92.3	68.3	42300
	16	283	65.0	49.7	17400
pDDS-IPA	12	53	27.6	15.1	48600
	14	99	22.5	13.3	35900
pDDS-5OH	12	37	11.4	6.7	774600
	14	70	9.0	5.4	560000
SDB-DABA	12	60	33.4	12.5	56100
	14	113	24.2	10.8	31100
550-10	12	123	228.9	82.6	-
	14	214	59.3	23.4	135500
	16	292	29.3	9.9	68600
550-25	14	120	166.5	62.1	728700
	16	180	37.9	16.1	125300
	18	305	7.2	3.9	58800
550-50	16	64	134.5	95.1	-
	18	110	33.5	15.4	384200
	20	150	6.8	5.0	70500
550-75	18	69	32.0	16.2	606400
	20	90	5.3	2.7	150300
1100-10	16	294	122.2	75.4	127000
	18	422	30.5	12.7	35000
1100-25	18	109	39.7	31.7	-
	20	158	12.6	9.6	110800

Previamente a la preparación de cada membrana, se midió la viscosidad cinemática de la disolución (η_c) en centipoises (cp) con un viscosímetro rotacional tipo Brookfield. Este dispositivo capta el par de torsión necesario para hacer girar a velocidad constante un husillo inmerso en una disolución. El par de torsión es proporcional a la resistencia viscosa sobre el eje sumergido, y en consecuencia, a la viscosidad del fluido. En base a la experiencia previa con la poliamida comercial, este valor medido de viscosidad puede dar idea de si la concentración elegida es adecuada para obtener una membrana. En general se pudo observar que:

- Para un mismo polímero, al aumentar su concentración, se han obtenido mayores valores de viscosidad cinemática, como era de esperar.
- Si se comparan diferentes polímeros, un aumento de la viscosidad no siempre supone una disminución en la permeabilidad de la membrana, ya que también influye la estructura porosa final que se obtiene.
- La composición química del polímero usado para la preparación de la membrana también influye en los valores de flujo, pues al aumentar el grado de modificación, se está aumentando la hidrofilia, y generalmente aumentan también los valores de J_v y de los pesos moleculares de corte de la membrana.
- Generalmente, se observa que para alcanzar valores similares de pesos moleculares de corte, es necesario el uso de una mayor concentración de polímero en el caso de las poliamidas modificadas, pero a cambio ofrecen mayores valores de permeabilidad.
- La mayoría de los valores de *cut-off* calculados para las membranas preparadas se encuentran por debajo de 300,000 g/mol. Por tanto se pueden enmarcar como membranas de UF, que es la aplicación que se buscaba como objetivo en este trabajo.

2.4.5.2.- Estudio de ensuciamiento con BSA

El estudio de ensuciamiento con membranas seleccionadas se llevó a cabo con una proteína: albumina de suero bovino, BSA. Esta proteína se usa normalmente para caracterizar el ensuciamiento de membranas en ultrafiltración, debido a su hidrofobia y a que tiene un tamaño molecular apropiado¹⁸². Al igual que ocurría con la disolución acuosa de PEG, J_v decrece entre un 30 – 50 % cuando se filtra la disolución de BSA con respecto a la filtración de agua pura, probablemente debido al ensuciamiento provocado por la deposición de la proteína en la superficie de la membrana.

A partir de los valores de absorción en UV de las disoluciones de alimentación y permeado a una longitud de onda de 280 nm^{183,184}, se obtuvieron los valores de rechazo de la proteína (**Ec 2.12**) para algunas membranas que se muestran en la tabla 2.7. En general, los valores de rechazo son menores para las membranas de las poliamidas con mayor grado de modificación y para la pDDS-5OH. Además, coincide con que estas membranas son las que tienen mayores valores de *cut-off*. El resto de membranas evaluadas alcanzan rechazos de entre 97-98%.

Tabla 2.7.- Valores de rechazo de BSA obtenidos.

PAA	C, (%p/p)	R, %
Trogamid®	16	97
pDDS-IPA	14	98
pDDS-5OH	14	96
SDB-DABA	14	98
550-10	16	97
550-25	18	98
550-50	20	98
550-75	20	96
1100-10	18	98
1100-25	20	96

Finalmente y con el fin de aportar un dato cuantitativo sobre el efecto del ensuciamiento, se calculó el parámetro de **Recuperación de Flujo (FR)**^{185,186}:

$$FR(\%) = \left(\frac{J_2}{J_1} \right) \times 100 \quad (\text{Ec.2.16})$$

donde J_1 es el flujo de agua pura de la membrana antes de su evaluación con la disolución de la proteína y J_2 es el flujo de agua pura de la membrana tras haber sido evaluada con la disolución de la proteína.

Para estudiar cómo afecta el grado de modificación a la recuperación de flujo de la membrana tras ser ensuciada con la proteína, en la figura 2.40, se representa la *FR* frente al grado de modificación. Se advierte que las membranas preparadas a partir de las poliamidas pDDS-IPA y SDB-DABA, tienen una *FR* muy parecida a la de la membrana de la poliamida comercial Trogamid®. En las membranas preparadas a partir de las poliamidas modificadas, un aumento del grado de modificación, implicó una mayor recuperación de flujo tras el ensuciamiento, hasta el punto que la membrana de la poliamida **550-75**, es capaz de recuperar prácticamente por completo el flujo de agua pura con el que contaba antes de su evaluación con la proteína. Este fue el segundo resultado que vino a ratificar que el planteamiento y las hipótesis del trabajo son correctos.

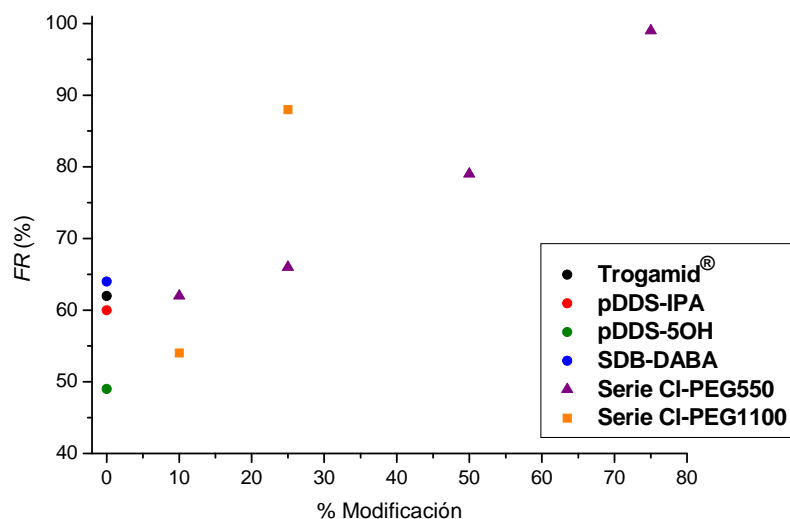


Figura 2.40.- Representación de la recuperación de flujo frente al grado de modificación tras el ensuciamiento.

A la vista de estos resultados, se puede decir que la incorporación de cadenas laterales de PEG mejora la hidrofilia y la resistencia al ensuciamiento biológico de poliamidas. Además, las poliamidas con más alto grado de modificación poseen mejor capacidad de recuperación de flujo tras su ensuciamiento, debido a su naturaleza altamente hidrófila, finalidad para la que fueron diseñadas y procesadas a membranas de UF.

CAPÍTULO 3

MEMBRANAS DE PERVAPORACIÓN

3.1.- Introducción

La **Pervaporación** (PV) es una técnica de separación por membranas donde una mezcla líquida con dos o más componentes se pone en contacto con una membrana selectiva y, debido a la afinidad e interacción entre los componentes de la alimentación y la membrana, se produce la permeación preferencial de algún componente. En este proceso, la separación se consigue generalmente mediante la aplicación de vacío en el lado de la membrana donde se recoge el permeado en forma de vapor. Por ello, la membrana actúa como barrera selectiva entre dos fases, la alimentación en fase líquida y el permeado en fase vapor. Como se representa en la figura 3.1, la PV tiene lugar en tres etapas fundamentales: la adsorción selectiva de los componentes de la mezcla líquida en la membrana, la difusión también selectiva de los compuestos adsorbidos y la desorción en el lado del permeado¹⁸⁷.

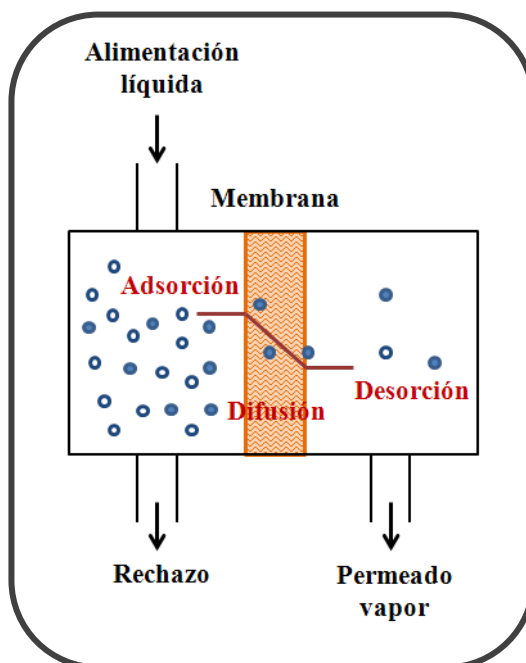


Figura 3.1.- Diagrama del mecanismo de PV. La línea roja representa el perfil de concentraciones a través de la membrana

La fuerza impulsora en este proceso es el gradiente de potencial químico del componente que permea a través de la membrana desde el lado del líquido de alimentación hacia el lado del permeado en fase vapor, y generalmente, se expresa como gradiente de presiones parciales o de actividad de dicho compuesto. Esta fuerza impulsora se puede inducir de dos maneras: aplicando vacío o mediante una purga con un gas de arrastre (figura 3.2).

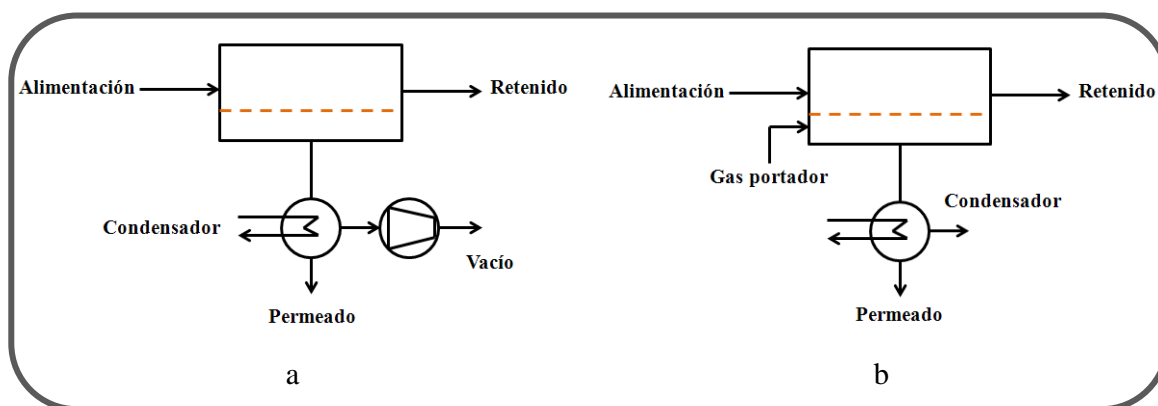


Figura 3.2.- Esquemas generales de una unidad de pervaporación
(a) con vacío y (b) con gas de arrastre.

El término Pervaporación resulta de la contracción de los términos permeación y evaporación. Fue introducido por Kober en 1917, para referirse a un fenómeno que advirtió mientras realizaba experimentos de diálisis¹⁸⁸. Observó que “un líquido en el interior de una bolsa de nitrato de celulosa, suspendida en el aire, se evaporó aunque la bolsa estaba cerrada herméticamente”. En un primer momento pensó que se estaba produciendo la evaporación a través de alguna pequeña apertura en la bolsa, pero finalmente pudo demostrar que el vapor de agua se desprendía a través de la membrana.

Cuatro décadas después, el interés de Binning y colaboradores por la separación de mezclas líquidas de compuestos orgánicos hizo que entre los años 1958 - 1962 comenzaran a estudiar el proceso de pervaporación y pudieran establecer los principios básicos de esta técnica^{189,190}. A pesar de obtener algunas patentes, estos procesos de pervaporación no llegaron a ser comercializados por obtenerse flujos de permeado muy bajos y por tanto no ser un proceso comercial competitivo.

Entre los años 1973 - 1980, Eli Perry y colaboradores presentaron más de una docena de patentes, registradas a nombre de la multinacional Monsanto, que cubrían una gran variedad de aplicaciones, pero ninguna llegó a convertirse tampoco en un proceso industrial. A principios de los 80, entre otros, Neel y colaboradores desarrollaron la PV como investigación académica en la Universidad de Tolouse, Francia^{191,192}. A partir de estos años, y debido a los avances en la tecnología de membranas, se pudo disponer de sistemas de PV viables desde el punto de vista práctico y económico. Además se planteó su posible combinación con otros procesos convencionales, como la destilación, para separar azeótropos y mezclas de compuestos con puntos de ebullición cercanos¹⁹³.

Las principales aplicaciones de la PV se pueden clasificar en tres grupos:

1. Deshidratación de compuestos orgánicos
2. Eliminación de compuestos orgánicos de disoluciones acuosas
3. Separación de mezclas orgánicas

1. Deshidratación de compuestos orgánicos:

Es la aplicación más investigada de la PV. Como se trata de separar agua de uno o varios compuestos orgánicos, se emplean membranas hidrófilas, a través de las cuáles se produce la permeación preferencial del agua, para la deshidratación de disolventes orgánicos, sobre todo mezclas azeotrópicas. El polímero más usado para esta aplicación ha sido el poli(alcohol vinílico), PVA. La primera aplicación comercial de la PV y la más importante es la deshidratación de disoluciones alcohólicas concentradas de etanol e *i*-propanol, aunque se han llevado a cabo estudios de deshidratación de otros alcoholes, fenol, etilenglicol, acetona, dioxano, tetrahidrofurano (THF), etil acetato, diisopropileter, etc¹⁹⁴⁻¹⁹⁸.

La empresa líder en este campo es **Sulzer** (ex GFT), que instaló la primera planta piloto comercial en 1982 en Sao Paulo, Brasil¹⁹⁹. La planta más grande en funcionamiento se encuentra en Bethenville, Francia y se instaló en 1988 (5000 kg/h de etanol). La alimentación del proceso es una disolución concentrada de etanol (10% de agua aproximadamente). El proceso de PV genera agua como permeado, produciendo un residuo de etanol puro, con menos de 1% de agua, evitando así todos los problemas de la destilación azeotrópica. Desde entonces, la aplicación de la PV en la deshidratación de alcoholes, principalmente etanol e isopropanol, tiene una amplia implantación y Sulzer ha instalado más de 100 plantas en todo el mundo²⁰⁰.

2. Eliminación de compuestos orgánicos de disoluciones acuosas:

La segunda aplicación comercial de la PV es la eliminación de trazas orgánicas de una disolución predominantemente acuosa. Esta tecnología fue desarrollada por **Membrane Technology and Research**. La PV es una alternativa ideal en la separación de pequeñas cantidades de compuestos orgánicos solubles en aguas contaminadas, dando lugar al control de la contaminación y a la recuperación de disolventes, evitando además grandes pérdidas económicas. En este caso, se utilizan membranas organófilas, es decir membranas con una permeación preferente de compuestos orgánicos no polares frente al agua. El polímero más usado para esta aplicación ha sido el poli(dimetil siloxano), PDMS, aunque también se han usado otros cauchos, como: poli(octil-metil siloxano) (POMS), caucho de etileno propileno dieno (EPDM), caucho natural (NR), caucho de estireno butadieno (SBR), caucho de *n*-butilo (NBR), caucho de nitrilo o poliuretanos elastoméricos. Hay un número creciente de

trabajos sobre la eliminación/recuperación de compuestos orgánicos contaminantes o de valor técnico (fenol, tolueno, 1,1,1-tricloroetano, cloruro de metileno, etc) a partir de disoluciones acuosas²⁰¹⁻²⁰³. Una aplicación actual y muy importante de la PV es la recuperación de compuestos aromáticos de alto valor, por ejemplo de vinos y cervezas. La PV es una muy buena opción de extracción para la recuperación de aromas, pues cuenta con dos ventajas: altas selectividades y condiciones de funcionamiento suave. Esta última impide la degradación térmica de los compuestos de aroma que son relativamente sensibles^{204,205}.

3. Separación de mezclas orgánicas

En este caso, se emplean las llamadas membranas organoselectivas. La elección de la membrana será relativamente fácil en el caso de tratarse de un sistema orgánico-orgánico con diferentes propiedades (diferente polaridad o enlaces por puentes de hidrógeno). Ejemplos de tales sistemas son: metanol/tolueno, metanol/benceno, i-propanol/tolueno/benceno, etc. Por otra parte, cuando los componentes del sistema tienen propiedades similares, la selección del polímero de la membrana requiere una cuidadosa elección²⁰⁶⁻²¹⁴.

ExxonMobil ha desarrollado membranas para la separación de compuestos aromático-alifáticos con un punto de ebullición cercano, un problema muy habitual en las refinerías de petróleo. Se ha trabajado a nivel de planta piloto, pero las selectividades obtenidas no han sido lo suficientemente buenas hasta el momento²¹⁵. Por tanto, a pesar de las ventajas de la PV y aplicabilidad potencial a una amplia gama de separaciones de fases orgánica-orgánica de gran interés industrial, hay muy pocos ejemplos de usos industriales reales conocidos.

En comparación con otras técnicas tradicionales como pueden ser la destilación, extracción líquido-líquido, adsorción, etc., la PV ofrece las siguientes ventajas:

- Es especialmente apta para la separación de azeótropos o mezclas de punto de ebullición cercano, ya que la separación en PV no es un proceso de equilibrio líquido-vapor sino que se basa en un proceso de adsorción-difusión controlado por los coeficientes de solubilidad y difusión.
- Enérgicamente es más favorable, pues sólo es necesario evaporar una fracción de la mezcla, por lo que la demanda de calor latente es inferior.
- Es una técnica que evita contaminación cruzada por el agregado de un tercer componente como ocurre en la destilación azeotrópica o extracción líquido-líquido.

- Los equipos son más compactos, con menos costo operativo y mayor simplicidad de control de proceso. Además, tienen una gran flexibilidad para adaptarse a distintas escalas de producción.

Aun así, actualmente la PV no podría reemplazar totalmente los procesos de separación tradicionales, en particular la destilación. Pero la idea de combinar la PV con la destilación o con reactores químicos, dando lugar a sistemas híbridos, no solo representa un importante ahorro económico y de energía, sino que se potencian las ventajas de cada tecnología en particular. Por esta razón que estos sistemas híbridos han tenido mayor desarrollo y aplicación a nivel industrial.

Es probable que gracias al aumento del precio de los combustibles, la PV reciba un renovado interés debido a sus bajos costes de operación. Por ello es muy importante dedicar esfuerzos de I+D+i al desarrollo de nuevos polímeros para obtener membranas con mayor permeabilidad y selectividad que los ya disponibles, para lograr que la PV no se quede en una aplicación a pequeña escala.

3.2.- Aspectos teóricos del proceso de Pervaporación

Como en todas las tecnologías de separación por membrana, el rendimiento de una membrana de PV se estudia teniendo en cuenta tres aspectos: productividad, selectividad y estabilidad de la membrana.

La **productividad** de la membrana se cuantifica mediante el **flujo de permeado**, J ($\text{g/m}^2\text{h}$), es decir, la cantidad de un componente que pasa a través de un área conocida de la membrana en una unidad de tiempo dada.

$$J = \frac{W}{A \cdot t} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

donde W es el peso del permeado, A es el área de la membrana y t el tiempo durante el cual se recoge permeado.

Suponiendo que la mezcla a separar tiene dos componentes y conociendo la composición del permeado, se pueden calcular los flujos de cada componente o *flujos parciales*.

$$J_1 = J \cdot c_{1,p} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

$$J_2 = J \cdot c_{2,p} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

donde $c_{1,p}$ y $c_{2,p}$ son las concentraciones de los componentes 1 y 2 en el permeado.

La **selectividad** de la membrana se cuantifica mediante el **factor de separación**, $\alpha_{(1/2)}$, que describe la capacidad del proceso para separar dos componentes presentes en la alimentación. El factor de separación es adimensional y se define como:

$$\alpha_{(1/2)} = \frac{(c_{1,p} / c_{2,p})}{(c_{1,f} / c_{2,f})} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

donde $c_{1,p}$ y $c_{2,p}$ son las concentraciones en el permeado de los componentes 1 y 2 y $c_{1,f}$ y $c_{2,f}$ son las concentraciones en la alimentación de los componentes 1 y 2.

Cabe señalar que la selectividad expresada por el factor de separación, $\alpha_{(1/2)}$, es una propiedad intrínseca de la membrana sólo cuando la polarización por concentración es despreciable. De lo contrario, c_f no será igual a la concentración de la alimentación en la superficie de la membrana.

- Si $\alpha_{(1/2)} = 1$, no se produce separación.
- Si $\alpha_{(1/2)} > 1$, hay un enriquecimiento del componente 1 en el permeado respecto a la alimentación.
- Si $\alpha_{(1/2)} < 1$, hay un enriquecimiento del componente 2 en el permeado respecto a la alimentación.

Con el fin de evaluar el rendimiento global de una membrana de PV en una mezcla binaria, en 1990 Huang y Yeom introdujeron un nuevo parámetro denominado **índice de separación en pervaporación (PSI)**, que se expresa como el producto del flujo de permeado y el factor de separación²¹⁶:

$$PSI = J \cdot \alpha \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Tanto la permeabilidad como la selectividad de la membrana dependen de variables de operación como la presión de la alimentación y del permeado, la temperatura y la composición de la alimentación, así como de los parámetros físico-químicos de la membrana como el polímero empleado, la estructura de la membrana y su espesor.

La **estabilidad** de una membrana es su capacidad de mantener la permeabilidad y selectividad en las condiciones específicas del sistema durante períodos de tiempo prolongados. Dicha estabilidad va a depender de propiedades químicas, mecánicas y térmicas de la membrana. Debido al tiempo necesario para realizar pruebas de estabilidad sobre membranas de PV, hay pocos estudios publicados acerca de ensayos a largo tiempo. Para aplicaciones bien consolidadas, como la deshidratación de alcoholes, el carácter robusto de las membranas poliméricas de poli(alcohol vinílico) (PVA) ha permitido el desarrollo de procesos comerciales, casi todos aplicados a la deshidratación de etanol e isopropanol, con membranas que conservan su estabilidad durante años.

El proceso de transporte en PV es complejo, debido tanto a las interacciones entre los componentes de la mezcla que se desea separar, como a las interacciones de dichos componentes con el material de la membrana. Existen diversas revisiones de modelos de transporte de materia en PV con membranas poliméricas para deshidratación de disolventes orgánicos^{204,217}. El **modelo de disolución-difusión** es el más utilizado para describir la transferencia de materia a través de membranas densas de PV^{189,218,219}. Dicho modelo consta de tres etapas sucesivas:

Etapas 1: Adsorción de los componentes de la mezcla en la cara de la membrana que está en contacto con la alimentación. Es un parámetro termodinámico. Esta primera etapa está controlada por la solubilidad de los componentes de la alimentación en la membrana, y por tanto dependerá del grado de afinidad entre los componentes de la mezcla y el polímero.

Etapas 2: Difusión de los componentes adsorbidos a través de la membrana. La difusión es un parámetro cinético que depende fundamentalmente del volumen libre y del tamaño molecular de los componentes.

Etapas 3: Desorción en la cara posterior de los permeantes que difunden a través de la membrana. Se considera que es una etapa rápida, no selectiva y que no ofrece resistencia siempre que la actividad de los componentes en este lado de la membrana se mantenga por debajo de la que corresponde a la saturación.

En la mayoría de los procesos de membrana existe el fenómeno de la **polarización por concentración**. En un caso ideal, sin polarización por concentración, la concentración del permeante debe ser igual en el seno de la alimentación y en la superficie de la membrana. Sin embargo, debido a la viscosidad del fluido o cizalla entre dos capas sucesivas de líquido, hay una disminución de la velocidad de los permeantes que se hace cero en la superficie de la membrana. Por lo tanto, la concentración del permeante en la superficie de la membrana sería más baja que en la parte de la alimentación. Por ello, cabe esperar una disminución de la concentración de la especie más permeable cerca de la superficie de la membrana, lo que limita su sorción por el polímero. Consecuentemente, la polarización por concentración conduce generalmente a una disminución del flujo de la especie más permeable y a un aumento del flujo de la especie menos permeable.

Como se comentó en el capítulo 2 de este trabajo, en el caso de la UF, MF u OI, la acumulación del soluto rechazado en la superficie de estas membranas forma una especie de gel o capa fina, haciendo que la concentración del soluto en la superficie de la membrana sea mayor que en el seno de la disolución de alimentación. Como consecuencia se producen disminuciones de flujos de permeado. Sin embargo en el caso de la PV, la polarización por concentración no es tan importante debido a la baja velocidad de permeación en membranas densas. Además, a diferencia de la UF, MF ó OI, en la PV ninguno de los permeantes se retiene completamente en la superficie de la membrana y se agita o recircula continuamente la alimentación durante todo el experimento.

El objetivo de este capítulo ha sido analizar el comportamiento de algunos de los polímeros sintetizados como membranas de PV para deshidratación de 1-butanol (en adelante se nombrará como butanol).

Hace unos años el etanol se planteó como alternativa a la gasolina. Era una opción relativamente sencilla, pero la sustitución total de la gasolina por etanol implicaría grandes inversiones ya que habría que modificar juntas y conducciones en motores, gasolineras y líneas de transporte. Debido a esto, el etanol sólo se puede utilizar mezclado con gasolina y en pequeños porcentajes. Buscando una alternativa, en 2008 las compañías **BP** y **DuPont** se asociaron en un proyecto conjunto que les permitiera producir butanol de forma competitiva

y así ir remplazando gradualmente el uso de etanol como biocombustible²²⁰. Las principales razones que justifican el uso del butanol frente al etanol son:

- El butanol se puede mezclar con la gasolina convencional en una proporción mayor que el etanol y sin tener que realizar adaptaciones en las juntas, depósitos, etc.
- Para un mismo volumen, el butanol proporciona un 95% de energía, mientras que el etanol no supera el 75%.
- Tolera mejor la contaminación por agua y es menos corrosivo que el etanol, por lo que se puede transportar por las mismas conducciones que la gasolina.
- Tiene mayor punto de ebullición, lo que representa una ventaja en su almacenamiento.

Para evaluar la potencialidad de los materiales de esta tesis como membranas para la separación de mezclas butanol-agua, se han seguido en este capítulo las siguientes etapas:

- Preparación de membranas densas a partir de las poliamidas: **pDDS-IPA** y **pDDS-5OH**, y de los copolímeros PAA-g-PEG: **550-10**, **550-25** y **550-50** sintetizados.
- Caracterización de dichas membranas mediante microscopía de fuerza atómica, ángulo de contacto y propiedades mecánicas.
- Medidas de hinchamiento de estas membranas en las diferentes mezclas butanol-agua, usadas como alimentación en los ensayos de PV.
- Medida de los parámetros de flujo de permeado y separación de las membranas en una célula de PV a escala de laboratorio.

3.3.- Experimental

3.3.1.- Membranas densas

Las membranas densas se prepararon a partir de disoluciones, siguiendo los siguientes pasos:

- Preparación de las disoluciones de polímero.
- Extensión de la disolución sobre un vidrio, que se encuentra colocado sobre una placa calefactora nivelada.
- Evaporación controlada del disolvente.

Las disoluciones empleadas se filtraron con microfiltros de jeringa de tamaño de poro de 1 μm y se dejaron un tiempo en reposo con el fin de evitar defectos provocados por la existencia de burbujas.

3.3.2.- Caracterización y Propiedades de Membranas

Las medidas de **hinchamiento** se llevaron a cabo con muestras de películas densas y secas. Dichas muestras se sumergieron en recipientes cerrados con agua, butanol y mezclas butanol/agua (85, 90, 95%) a una temperatura de 25°C. Mediante una balanza de precisión (± 0.1 mg) se siguió el aumento del peso del polímero con respecto al tiempo hasta alcanzar el estado estacionario. El porcentaje de ganancia en peso se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$S(\%) = \frac{(W_h(t) - W_s)}{W_s} \times 100 \quad (\text{Ec. 3.6})$$

donde: W_h es el peso de la muestra húmeda recién extraída del baño tras secar la superficie con papel de filtro a un tiempo determinado, t , y W_s el peso inicial de la muestra seca.

Los **ángulos de contacto** se determinaron en un equipo óptico *CAM 100* equipado con una *cámara CCD*, y un *software de análisis de imagen*. Las muestras de membrana de poliamida se colocaron sobre portas de vidrio y mediante una jeringuilla *Hamilton* se depositaron 2 μl de líquido (agua Milli-Q, glicerina y diyodometano) sobre la superficie de la membrana. Se realizaron 5 medidas por muestra y para cada líquido utilizado y se calculó el ángulo de contacto medio en cada caso con el correspondiente error.

También se investigaron las superficies de las membranas densas de PAA preparadas mediante **microscopía de fuerza atómica** (AFM). Para ello se empleó un

microscopio de AFM de la marca *Veeco*, modelo *MultiMode SPM* con controlador *Nanoscope IVa*, en modo oscilante.

Los ensayos de **propiedades mecánicas** se realizaron a partir de probetas rectangulares de membranas preparadas en DMF. Las dimensiones de las mismas fueron de 5 mm de ancho y 4 cm de longitud, con espesores comprendidos entre 60 y 100 micras. El equipo empleado ha sido un dinamómetro de extensión vertical *MTS Synergie 200 Universal Testing Machine*, empleando mordazas mecánicas con una distancia entre las mismas de 10 mm y aplicando una velocidad de extensión de 5 mm/min. Se realizaron 6 ensayos por muestra.

3.3.3.- Ensayos de Pervaporación

Los ensayos de PV se llevaron a cabo en un dispositivo que consta de:

- Un depósito, donde se introduce la alimentación ó mezcla a separar, cuya temperatura se controla con un termostato (*Tamson Holand, TX3/250*). La base de este depósito forma parte de la célula de PV, donde se coloca la membrana a evaluar. En la figura 3.3, se muestran imágenes del equipo y las dimensiones de las membranas evaluadas.

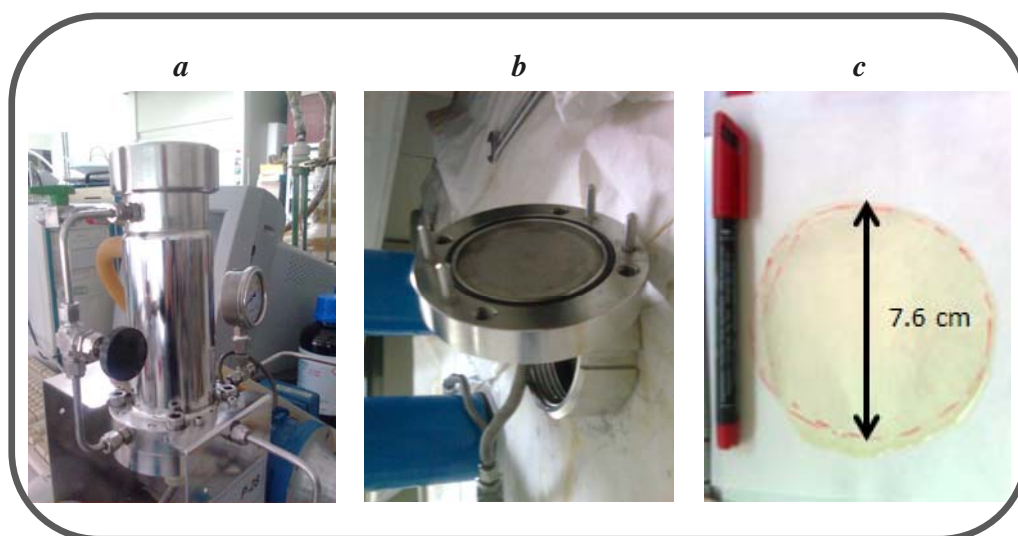


Figura 3.3.- **a)** Depósito de alimentación, **b)** Base del depósito de alimentación donde se coloca la membrana y **c)** Membrana densa

- Un manómetro situado entre la bomba de recirculación de alimentación (*Scherzinger, 3000 3BM018/2800*) y el tanque de alimentación donde se puede medir la presión en el lado de la alimentación durante todo el experimento (1 bar).
- Dos trampas refrigeradas con nitrógeno líquido situadas en paralelo, donde se recoge alternativamente el permeado que sale de la membrana en forma de vapor.

- Válvulas:
 - V1: situada en el depósito de alimentación. Permite controlar la presión de alimentación al recircularla dentro del depósito mediante la bomba.
 - V2, situada entre la celda y las trampas. Se emplea para abrir la bifurcación y recoger el permeado en una de las dos trampas.
 - V3, situada entre las trampas y la bomba de vacío. Se utiliza para abrir la bifurcación que permite hacer vacío en una de las dos trampas.
 - V4, situada en la base del depósito de alimentación. Se emplea para recoger muestras de la alimentación del interior del depósito o para vaciarlo.
- La presión en el lado del permeado se mantiene a 1 mbar, mediante una bomba de vacío (*EDWARDS RV5*) y un controlador de presión (*Vacuubrand GMBH+COKG, CVC 211*).

El flujo total del permeado (J_T [=] g/m²h) se determina por pesada del líquido recogido en las trampas en función del tiempo (2 horas) y del área de la membrana (4.54×10^{-3} m²). Para cada membrana, se realiza un acondicionamiento durante 1 hora y en cada experimento se recogen 3 veces el volumen de permeado de cada trampa. El esquema del dispositivo se presenta en la figura 3.4.

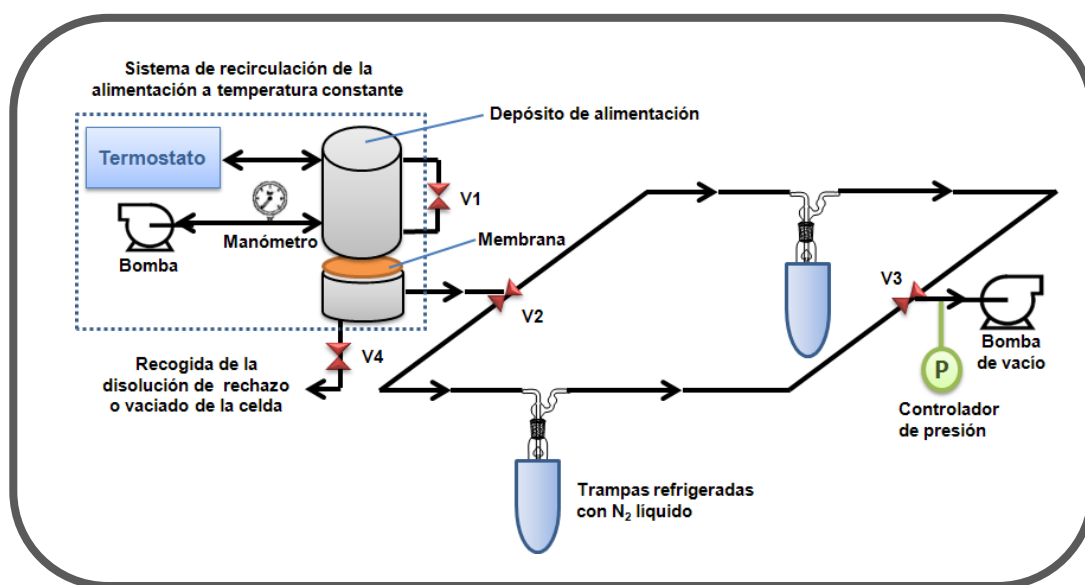


Figura 3.4.- Esquema del dispositivo de PV

Para determinar las composiciones de las muestras de permeado obtenidas en los ensayos de PV se midió el contenido en agua de las muestras empleando el equipo de **valoración de humedad volumétrica Karl-Fischer** (*Metrohm, 795 KFT Titrino* con agitador magnético y bomba integrada: 803 Ti Stand). Este método de determinación de humedad tiene una alta exactitud y precisión. Además, requiere pequeñas cantidades de muestra y los análisis son de corta duración.

3.4.- Discusión

3.4.1.- Membranas densas de Poliamida

Todas las membranas densas se prepararon a una concentración de 6% p/p usando DMF como disolvente. Para eliminar la mayor parte del disolvente, las membranas se secaron en una estufa a vacío siguiendo un protocolo de secado adaptado a cada poliamida, pues cada una tiene una T_g diferente. Para comprobar la eliminación del disolvente, se analizaron por TGA las membranas secas y se observó que el % de disolvente era menor del 3% en todos los casos, lo que no va a interferir significativamente en los ensayos a realizar²²¹. Además, los termogramas de estas membranas no presentaron diferencias significativas con respecto a los obtenidos a partir de los mismos polímeros en polvo mostrados en el capítulo 1 del presente trabajo.

3.4.2.- Caracterización de Membranas

3.4.2.1.- Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica de caracterización desarrollada para analizar superficies y estudiar su morfología y rugosidad²²². En dicha técnica, una pequeña punta (*tip*) recorre la superficie de la muestra al mismo tiempo que se mueve verticalmente de acuerdo con sus interacciones con la muestra, sin necesidad de que ésta sea conductora.

Mediante AFM se realizó una caracterización preliminar de la morfología de la superficie de las membranas densas preparadas para posteriormente ser evaluadas como membranas de PV (pDDS-IPA, pDDS-5OH, 550-10, 550-25 y 55-50).

Una forma de describir la irregularidad de una superficie es mediante la rugosidad superficial. Los parámetros de rugosidad más usados en ingeniería son la rugosidad media (R_a) y la rugosidad cuadrática media (R_q), que se obtienen a partir del tratamiento estadístico de los datos obtenidos de las imágenes de AFM. La rugosidad media, R_a , se define como:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum (Z_i - Z_m) \quad (\text{Ec. 3.7})$$

siendo n el número total de puntos en la matriz de la imagen, Z_i , la altura del *tip* sobre la línea base o nivel de referencia en cada punto, y Z_m , el valor medio de los distintos Z_i obtenidos en la muestra analizada.

La rugosidad cuadrática media, R_q , representa el promedio de las desviaciones cuadráticas respecto a la altura media. Tanto R_a como R_q dependen del tamaño de la muestra analizada.

Los valores de R_a y R_q obtenidos para las membranas densas analizadas se muestran en la tabla 3.1. Se observa que no existen diferencias significativas en los valores de rugosidad entre las distintas membranas.

Tabla 3.1.- Datos de rugosidad superficial de distintas membranas densas.

PAA	R_a /nm	R_q /nm
pDDS-IPA	0.48	0.60
pDDS-5OH	0.41	0.53
550-10	0.30	0.38
550-25	0.37	0.47
550-50	0.35	0.45

En la figura 3.5 se muestran algunas de las imágenes tridimensionales de las membranas estudiadas.

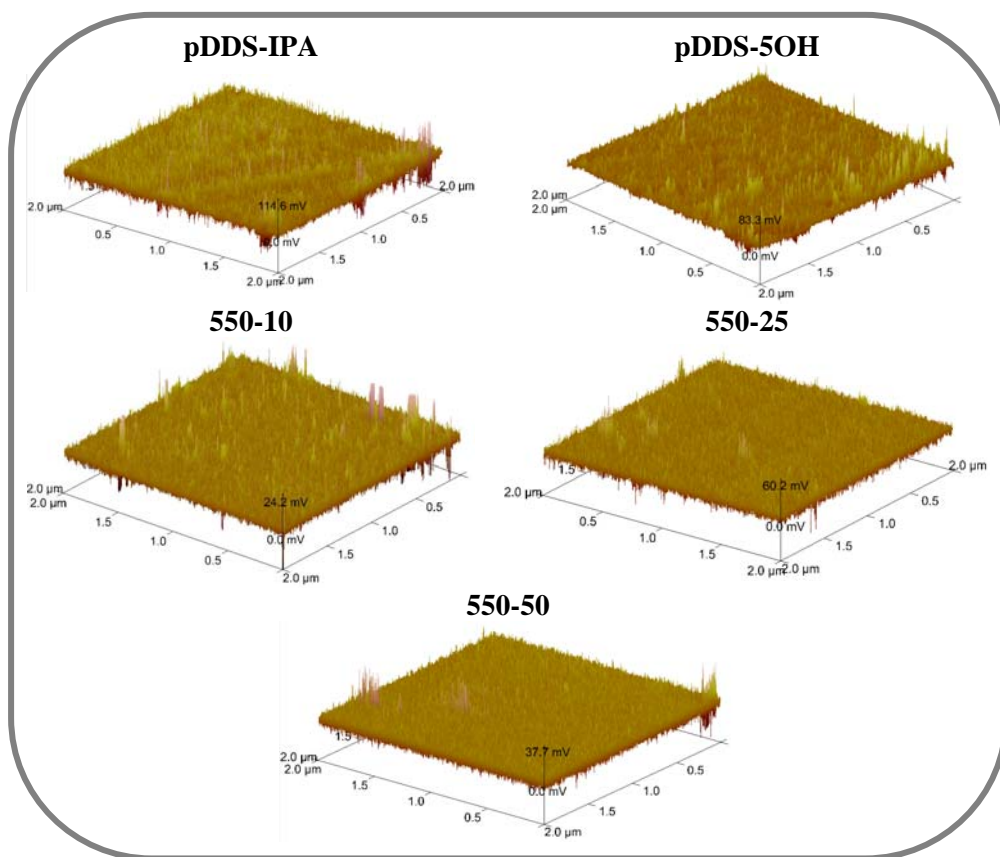


Figura 3.5.- Micrografías tridimensionales de AFM de las distintas membranas

Es probable que estos valores tan próximos de rugosidad, den lugar a turbulencias semejantes en la zona de alimentación de los ensayos de PV con las distintas membranas, por lo que a priori, parece razonable pensar que en general su comportamiento como membranas de PV será similar.

3.4.2.2.- Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas son un aspecto importante que determina la aplicabilidad de un material²²³. Una de las grandes dificultades que presentan los polímeros desde el punto de vista mecánico, es la gran dependencia que tienen sus propiedades con la temperatura, la velocidad de deformación, la humedad o aspectos del propio polímero como son su peso molecular o el tipo de interacción entre las cadenas. En estado sólido a bajas deformaciones las propiedades mecánicas de los polímeros son de una naturaleza distinta a las que muestran cuando se someten a deformaciones elevadas. Mientras que las primeras son de naturaleza elástica, las segundas son de carácter viscoelástico, fuertemente dependientes del tiempo y de la temperatura.

La curva de tensión-deformación de un material es el instrumento más representativo de su comportamiento mecánico. En la figura 3.6, se muestra una curva idealizada tensión-deformación de un polímero ante la aplicación de una fuerza de tracción.

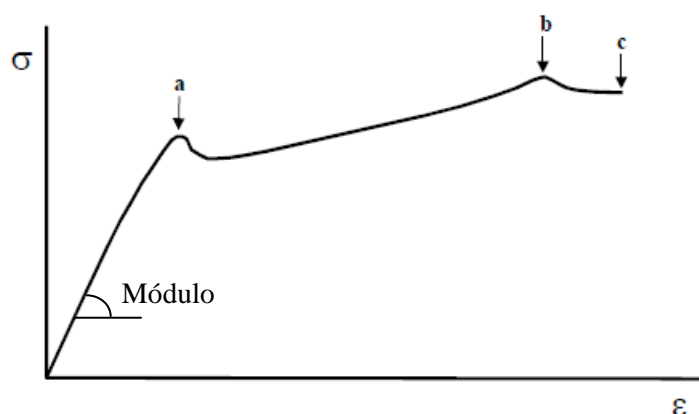


Figura 3.6.- Curva esfuerzo – deformación genérica para un polímero
(a: punto de fluencia, b: máxima deformación, c: deformación a rotura)

Como se puede ver, la respuesta de un material polimérico cuando se le aplica un esfuerzo en tensión es algo compleja. En primer lugar, en la curva se observa una zona de pendiente prácticamente constante. Se trata de la zona elástica (donde el material cumple la Ley de Hooke), que es debida a las deformaciones en las longitudes y ángulos de enlace. Estas deformaciones son de pequeña magnitud, reversibles y se cuantifican mediante

parámetros elásticos, el más representativo de los cuales es el **módulo de Young** o módulo de elasticidad, E , que se define como:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (\text{Ec. 3.8})$$

donde σ es la tensión soportada por el material y ε es la deformación que experimenta. Por tanto, E es la pendiente de la curva en la zona elástica. El punto donde termina la zona elástica es el denominado límite elástico. En teoría, es el punto donde la gráfica deja de ser lineal y pasa a ser curva. En la práctica resulta difícil determinar este valor y por ello se define el límite elástico al 0,2%, que es la tensión cuando la deformación plástica es del 0,2%. Para calcularlo se traza desde el eje de abscisas una recta con abscisa 0,002 y pendiente igual al módulo elástico; el punto de intersección con la curva es el límite elástico al 0,2%.

La **tensión** que soporta el material, σ , se define como:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (\text{Ec. 3.9})$$

donde F es la fuerza aplicada al material y A_0 es la sección perpendicular a la dirección del esfuerzo.

Por otro lado, la **deformación**, ε , se define como:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (\text{Ec. 3.10})$$

donde l_0 es la longitud inicial del material y l es la longitud actual.

Una vez superado el límite elástico, el material pasa a comportarse de forma viscoelástica, experimentando deformaciones plásticas, irreversibles. En esta zona destacan tres puntos:

a. Punto de fluencia: es el momento en que se empieza a producir un desplazamiento de las cadenas entre sí y el material padece una reducción de su sección en un punto, originando el denominado cuello de botella. Durante la fluencia las cadenas del material se alinean y se orientan según la dirección de la carga.

b. Punto de máxima tensión: punto en el que se produce la mayor tensión de todo el ensayo.

c. Punto de rotura: punto en el que el material no soporta más la carga y rompe.

Para estudiar las propiedades mecánicas, se prepararon las probetas con las dimensiones especificadas en la parte experimental. Se realizaron ensayos de tracción, con los que se obtuvieron las curvas de tensión-deformación de todas las PAAs y copolímeros PAAs-g-PEG preparados en la tesis, excepto de la **550-100**, de la que fue imposible obtener una película densa adecuada pues tiene una T_g muy próxima a temperatura ambiente. En la tabla 3.2, se muestran los valores del módulo de Young, resistencia a la tracción y alargamiento a rotura de cada PAA.

Tabla 3.2.- Propiedades mecánicas de las PAAs.

Polímero	Módulo (GPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Deformación a rotura (%)
pDDS-IPA	1.72 ± 0.19	96.2 ± 12.6	12.14 ± 2.72
pDDS-5OH	2.10 ± 0.07	105.6 ± 15.0	8.63 ± 2.65
SDB-DABA	2.20 ± 0.15	118.7 ± 15.3	9.76 ± 1.57
550-10	1.86 ± 0.11	92.2 ± 4.5	13.51 ± 3.79
550-25	1.81 ± 0.16	85.2 ± 3.9	14.29 ± 2.23
550-50	1.42 ± 0.12	82.7 ± 3.2	15.87 ± 2.46
550-75	1.01 ± 0.08	33.0 ± 2.4	117.30 ± 16.20
1100-10	1.77 ± 0.14	82.7 ± 3.3	15.02 ± 1.55
1100-25	1.45 ± 0.11	80.3 ± 2.1	15.30 ± 2.04

Se observa que un aumento del grado de modificación y de la longitud de cadenas oxietilénicas disminuye la rigidez de las cadenas, lo que ocasiona una disminución del módulo de Young. En el caso de las PAAs sin modificar o cuando los grados de modificación son bajos, las probetas se rompen antes de alcanzar el punto de fluencia, por lo que no presentan la segunda parte de la curva genérica mostrada anteriormente. Este comportamiento es propio de polímeros con fuertes atracciones intercadena, que en las poliamidas se establecen mediante los numerosos enlaces de hidrógeno, y en nuestro caso también por el alto carácter aromático de las especies no modificadas o muy poco modificadas, lo que conduce a altos valores de T_g . Pero cuando el grado de modificación es alto (**550-75**) se aprecia un gran aumento de la deformación a rotura ($> 100\%$) y la aparición del punto de fluencia, propio de materiales poliméricos con elevada movilidad molecular (bajos valores de T_g) con un comportamiento que se acerca a los elastómeros convencionales.

En la figura 3.7, se muestran a modo de ejemplo las curvas experimentales de la **pDDS-5OH** y de la **550-75**, donde se aprecia claramente la diferencia de una curva de tensión-deformación, correspondiente a una poliamida aromática rígida sin modificar y la correspondiente a otra modificada en un alto grado con PEG.

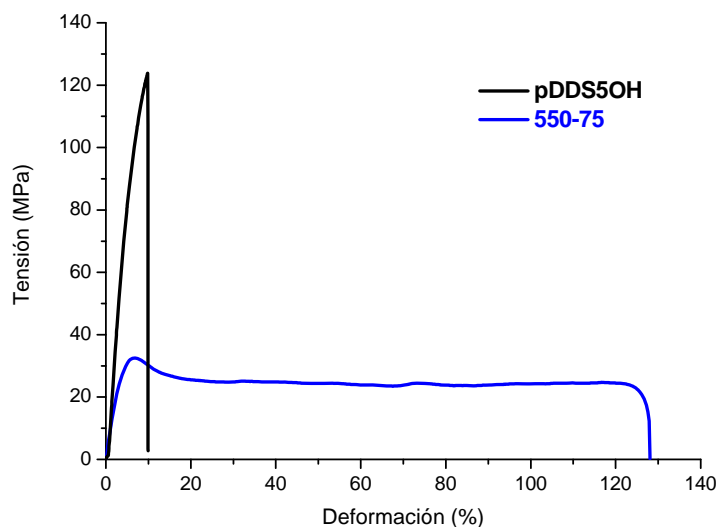


Figura 3.7.- Curvas tensión deformación de las PAAs: **pDDS-5OH** y **550-75**

Estos resultados vienen a confirmar que la introducción de cadenas laterales flexibles de PEG en poliamidas aromáticas provoca una pérdida de rigidez y resistencia mecánica, que depende directamente del grado de modificación y de la longitud de las cadenas de PEG incorporadas. No obstante, con grados de modificación relativamente altos (75% para PEG-550 y más de 25% para PEG-1100), se mantienen módulos mecánicos y resistencia suficientemente altos, que permiten la aplicación de estos copolímeros como materiales formadores de membranas de suficientes resistencia mecánica.

3.4.2.3.- Ángulos de Contacto y Parámetros de Solubilidad

La caracterización de membranas mediante ángulos de contacto es una de las técnicas más cómodas y rápidas para la determinación de su propiedades superficiales^{224,225}. En este trabajo se llevó a cabo para:

- Establecer la mojabilidad de las membranas proporcionando una medida indirecta de su hidrofilia superficial, como parámetro importante para analizar los mecanismos de interacción entre las fases sólida y líquida.
- Calcular el parámetro de solubilidad de las membranas con el objetivo de elegir una mezcla a separar en los ensayos de pervaporación.

El **ángulo de contacto**, θ , se define como el ángulo que forma la tangente a la superficie libre del fluido y la superficie sólida (figura 3.8).

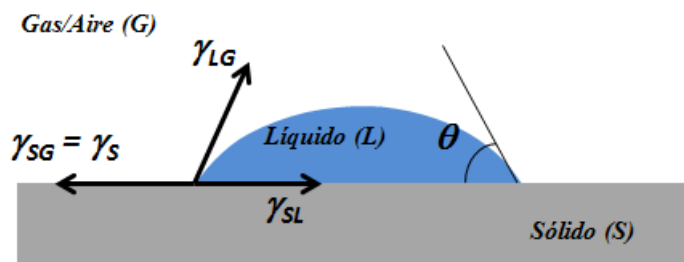


Figura 3.8.- Representación de una gota de líquido (L) reposando en equilibrio sobre una superficie sólida horizontal (S) en una atmósfera de gas (aire) (G).

El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación existente entre las fuerzas adhesivas líquido-sólido y las fuerzas cohesivas líquido-aire. Si la adhesión es mayor que la cohesión: $\theta < 90^\circ$ y el líquido “moja” al sólido (superficie hidrófila). Si la adhesión es menor que la cohesión: $\theta > 90^\circ$ y el líquido no “moja” al sólido (superficie hidrófoba).

A partir de las medidas del ángulo de contacto se puede determinar el **parámetro de solubilidad** (δ), que predice si un material puede ser o no soluble en otro y la hidrofobia de la superficie de un polímero. Para ello es necesario calcular la **densidad de energía cohesiva** (e_{coh}) a partir de la **tensión superficial de la membrana** (γ_s), conociendo previamente la **tensión superficial de los líquidos** con los que se va a trabajar.

La energía libre superficial por unidad de área de un sólido es una propiedad fundamental de los materiales y determina su comportamiento superficial e interfacial en procesos de mojado y adhesión. Aunque la energía superficial no se puede medir directamente, se han propuesto en la literatura distintos métodos indirectos a partir del ángulo de contacto, basados en aproximaciones de la ecuación de Young^{226,227}:

$$\gamma_{LG} \cdot \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{SL} \quad (\text{Ec. 3.11})$$

donde γ_s y γ_{LG} son las tensiones superficiales del sólido y líquido, respectivamente, con el aire y γ_{SL} es la tensión de la interfase sólido-líquido.

Una vez calculada la tensión superficial de la membrana (γ_s), se puede determinar la densidad de energía cohesiva (e_{coh}):

$$e_{coh} = \left(\frac{\gamma_s}{0.75} \right)^{2/3} \quad (\text{Ec. 3.12})$$

donde las unidades de γ_s deben ser mJ/m^2 para obtener el valor de e_{coh} en 10^6 J/m^3 .

Y a partir de la densidad de energía cohesiva (e_{coh}), se puede calcular el parámetro de solubilidad (δ)²²⁸ en $\text{J}^{1/2}/\text{m}^{3/2}$:

$$\delta = \sqrt{e_{coh}} \quad (\text{Ec. 3.13})$$

En la literatura existen diferentes aproximaciones mediante las que se puede calcular la tensión superficial de una membrana: *aproximación de la media geométrica (GM)*²²⁹, *aproximación de la media armónica (HM)*²³⁰, *aproximación de ácido-base (AB)* y *Lifshitz-van der Waals (LW)*^{231,232}. Los métodos de *GM* y *HM* emplean interacciones dispersivas y no dispersivas, mientras que el método *AB/LW* tiene en cuenta la complementariedad de las interacciones ácido-base.

En este trabajo se ha empleado la *Aproximación de ácido-base (AB)* y *Lifshitz-van der Waals (LW)*. El método se fundamenta en separar cada componente interfacial en un término asociado a la interacción ácido-base y otro Lifshitz-van der Waals. A su vez, el componente Lifshitz-van der Waals comprende fuerzas de dispersión (London), fuerzas de orientación (Keesom) y de fuerzas de inducción (Debye). Y la componente ácido-base tiene en cuenta las interacciones electrón-donor (γ_i^-) y electrón-aceptor (γ_i^+).

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} = \gamma_i^{LW} + 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad (\text{Ec. 3.14})$$

donde los superíndices *LW* y *AB* corresponden con los parámetros de Lifshitz-van der Waals y ácido-base, respectivamente y el subíndice *i* denota cualquier fase sólida o líquida.

Utilizando la ecuación de Young (Ec.3.11), se obtiene la siguiente ecuación:

$$(1 + \cos\theta)\gamma_L = 2\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+} \quad (\text{Ec. 3.15})$$

donde los tres componentes de la tensión superficial de la membrana: γ_s^{LW} , γ_s^+ y γ_s^- pueden determinarse a partir de las medidas de ángulos de contacto con tres líquidos cuyos valores de los componentes de la tensión superficial sean conocidos. Así, se obtiene un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas, cuya resolución proporciona el valor de la tensión superficial de la membrana (γ_s).

En este caso, los tres líquidos utilizados para la medición de los ángulos de contacto han sido: agua destilada, glicerina y diyodometano (líquidos de diferente polaridad). En la tabla 3.3, se muestran los valores de tensiones superficiales y de sus componentes de los líquidos utilizados, recogidos en la bibliografía²³³.

Tabla 3.3.- Componentes de la tensión superficial a 20°C de los líquidos empleados en la determinación de los ángulos de contacto

	Agua	Glicerina	Diyodometano
γ_L (mJ/m ²)	72.80	64.00	50.80
γ_L^{LW} (mJ/m ²)	21.80	34.00	50.80
γ_L^+ (mJ/m ²)	25.50	3.92	0.00
γ_L^- (mJ/m ²)	25.50	57.40	0.00

Se midieron los ángulos de contacto para membranas de las poliamidas **pDDS-IPA** y **pDDS-5OH** y de los copolímeros **550-10**, **550-25** y **550-50**, las cuales posteriormente, fueron evaluadas como membranas de PV. Se descartó la membrana del **550-75**, por ser soluble en agua/butanol. Los valores de ángulos de contacto obtenidos para cada membrana y para cada líquido utilizado, se muestran en la tabla 3.4. Se observa que generalmente los ángulos de contacto disminuyen al aumentar el grado de modificación de las poliamidas en todos los líquidos, es decir, que a mayor cantidad de PEG injertado, las membranas se hacen más hidrófilas.

Tabla 3.4.- Valores de ángulos de contacto de los líquidos empleados sobre distintas membranas de poliamida sintetizadas

Muestra	θ_{AGUA} (°)	$\theta_{GLICERINA}$ (°)	$\theta_{DIYODOMETANO}$ (°)
pDDS-IPA	72.9 ± 0.1	65.6 ± 1.0	42.7 ± 0.7
pDDS-5OH	75.7 ± 0.6	69.4 ± 0.4	47.7 ± 1.7
550-10	76.7 ± 0.9	67.8 ± 0.2	45.4 ± 0.7
550-25	66.1 ± 0.7	58.0 ± 1.1	32.7 ± 0.8
550-50	56.2 ± 0.4	49.5 ± 0.2	27.1 ± 0.4

A partir de los componentes de la tensión superficial de los líquidos empleados y de los valores obtenidos para los ángulos de contacto, se calcularon los correspondientes componentes de la tensión superficial de cada membrana mediante el sistema de ecuaciones comentado. Finalmente, se hallaron los valores de densidad de energía cohesiva y parámetros de solubilidad de cada membrana. Dichos valores se recogen en la tabla 3.5,

donde se observa que al aumentar el porcentaje de modificación, tanto la tensión superficial de la membrana (γ_s) como la densidad de energía cohesiva (e_{coh}) aumentan.

Tabla 3.5.- Componentes de la tensión superficial (γ_s^{LW} , γ_s^+ , γ_s^- y γ_s^{AB}), tensión superficial (γ_s), densidad de energía cohesiva (e_{coh}) y parámetros de solubilidad (δ) para cada membrana

Muestra	γ_s^{LW} (mJ/m ²)	γ_s^+ (mJ/m ²)	γ_s^- (mJ/m ²)	γ_s^{AB} (mJ/m ²)	γ_s (mJ/m ²)	e_{coh} (10 ⁶ J/m ³)	δ (10 ³ J ^{1/2} /m ^{3/2})	δ^* (10 ³ J ^{1/2} /m ^{3/2})
pDDS-IPA	38.3	0.1	10.6	2.4	40.6	398.5	20.0	27.6
pDDS-5OH	35.6	0.1	10.2	1.8	37.4	352.0	18.8	29.4
550-10	36.8	0.2	8.1	2.3	39.1	377.1	19.4	27.9
550-25	43.1	0.2	12.9	3.4	46.5	487.7	22.1	26.4
550-50	45.4	0.4	18.9	5.6	51.0	560.5	23.7	24.6

δ^* . Calculado mediante el programa Synthia²³⁴, utilizando la ecuación de van Krevelen.

Los **parámetros de solubilidad** (δ), también aumentan al incrementar el contenido de PEG del polímero y todos los valores se encuentran en torno a unos **20x10³ (J^{1/2}/m^{3/2})**.

Una segunda aproximación, que se ha utilizado con éxito para calcular parámetros de solubilidad, es la que se basa en los métodos de contribución de grupos, desarrollados principalmente por van Krevelen²³⁵, que se estima que tienen un error inferior al 3%. En la última columna de la tabla 3.5 se han representado los valores de δ^* obtenidos mediante esta aproximación, donde se puede ver que, contrariamente a lo obtenido por el método de los ángulos de contacto, se predice un mayor valor del parámetro de solubilidad para pDDS-5OH que para los polímeros modificados con PEG.

Por tanto, teniendo en cuenta los valores de δ para las membranas de poliamida, se puede elegir una mezcla de disolventes que puedan separarse por estas membranas mediante PV.

Con el objetivo de lograr una buena separación en ensayos de PV, es necesario utilizar un disolvente que tenga un valor de δ cercano al de las membranas y otro disolvente que tenga un valor de δ alejado del de las membranas. La mezcla seleccionada ha sido butanol/agua y sus parámetros de solubilidad se presentan en la tabla 3.6.

Tabla 3.6.- Parámetros de solubilidad para el agua y el butanol

Líquido	$\delta((\text{MJ}/\text{m}^3)^{1/2})$
Agua	47.9 – 48.1
Butanol	23.1 – 23.3

3.4.2.4.- Medidas de absorción de disolvente

Los ensayos de absorción se llevaron a cabo en agua, butanol y en mezclas del 85, 90 y 95% de butanol en agua. El hinchamiento total se calculó por diferencia de pesada entre las muestras hinchadas y secas²³⁶⁻²³⁸, usando la Ec.3.6 indicada en la parte experimental del presente capítulo.

La absorción de agua aumenta ligeramente al aumentar el grado de modificación con PEG de las PAAs, como se puede observar en la figura 3.9. Además, en las membranas de las PAAs **550-25** y **550-50**, se obtiene una cinética de absorción de agua más lenta que en las poliamidas **pDDS-IPA**, **pDDS-5OH**, y **550-10**.

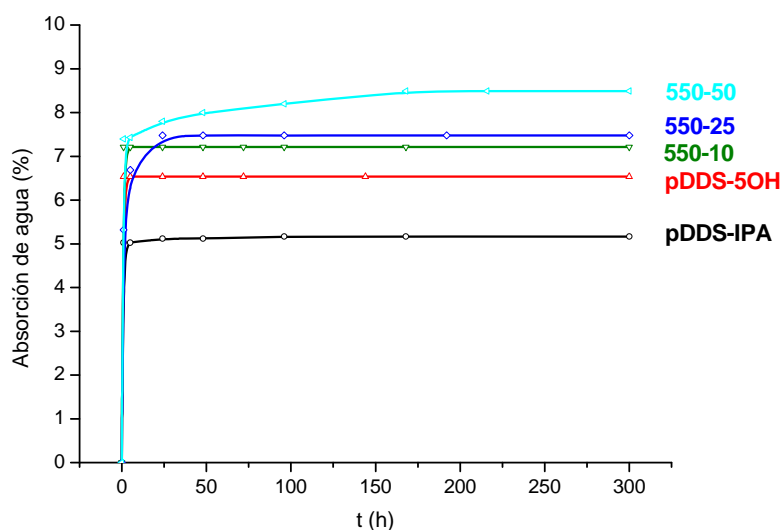


Figura 3.9.- Representación de las cinéticas de absorción de agua de las distintas membrana de poliamida.

En comparación con las absorciones de agua realizadas en atmósfera de humedad del 98% con los polímeros en forma de polvo en el capítulo 1 de esta tesis, se pudo comprobar que:

- el porcentaje de absorción de agua es menor en películas densas pues la superficie de contacto en este caso es menor, lo que hace que la difusión a través de la membrana sea mas lenta.

- el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de absorción se reduce considerablemente cuando las PAAs se evalúan por inmersión, en contacto directo con el agua.

- el porcentaje de absorción no es el mismo para las películas que para las muestras en polvo. Así, en las muestras en polvo, el porcentaje se adaptaría a lo previsto por los parámetros de solubilidad calculados mediante contribución aditiva de grupos: $pDDS-5OH > 550-10 > pDDS-IPA > 550-25 \sim 550-50$. Sin embargo, para el caso de las películas densas no se observa correlación con ninguno de los parámetros de solubilidad, ni el determinado a partir de los ángulos de contacto ni el calculado mediante contribución de grupos. Parece, por tanto, que existe un componente asociado a la estructura de las películas, probablemente relacionado con la distribución de volumen libre y la segregación parcial en dos fases cuando aumenta la proporción de PEG, que afecta a la capacidad de absorción.

Como se puede ver en la figura 3.10, en las medidas de absorción de butanol puro de las mismas poliamidas, se produce el comportamiento contrario, es decir, al aumentar el grado de modificación, disminuye la absorción de butanol. La cinética se vuelve en general más lenta, lo que muy probablemente está relacionado con la baja velocidad de difusión del BuOH a través de las membranas, puesto que se requieren varios días hasta que las membranas alcanzan su límite de absorción. Esta influencia de la velocidad de difusión se confirma por la mayor velocidad de absorción de los polímeros con menor T_g y por tanto con mayor movilidad, que son capaces de reestructurarse con mayor rapidez para permitir el paso del permeante. Además, a excepción de las membranas de **550-25** y **550-50**, que apenas muestran absorción de butanol, las demás membranas tienen una mayor absorción de butanol que de agua. Tampoco en este caso se aprecia una correlación entre el parámetro de solubilidad y la capacidad de absorción, que debiera ser mínima para el pDDS-5OH. De nuevo parecen superponerse efectos propios de la estructura de la membrana, entre los que sin duda la distribución de volumen libre tendrá gran importancia.

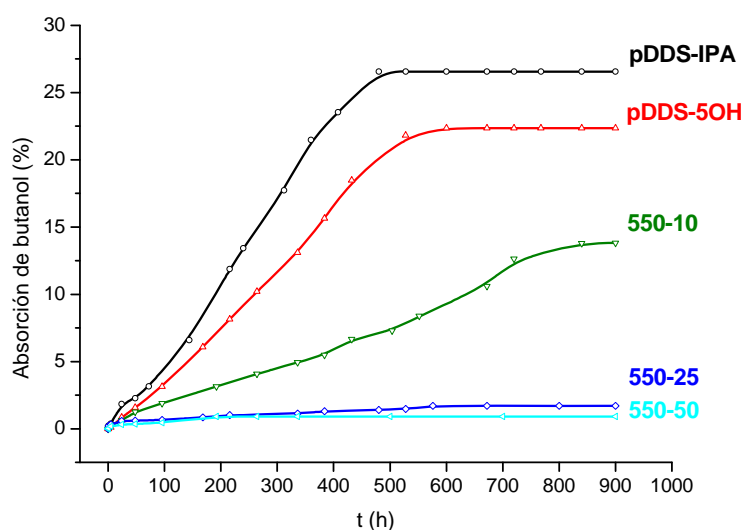


Figura 3.10.- Representación de las cinéticas de absorción de butanol de las distintas poliamidas.

Por último, en la figura 3.11, se representan los valores de absorción finales para cada una de las membranas de poliamida y para diferentes mezcla de disolventes (85-100% de butanol en agua). Se observa que para las membranas de **pDDS-5OH**, **550-10** y **550-25** no existen diferencias de absorción para las tres mezclas (85, 90 y 95% de butanol) dado que los valores de absorción total coinciden prácticamente con los valores de absorción de butanol puro. Sí se observan algunas pequeñas diferencias a medida que los valores de absorción de butanol y agua pura se hacen más similares. Así, en pDDS-5OH, que tiene mucha mayor absorción de BuOH puro que de H₂O, hay una ligera disminución de la absorción total cuando disminuye el porcentaje de BuOH en la mezcla. En 550-10, que absorbe aproximadamente el doble de BuOH que de H₂O pura, los valores de absorción muestran una menor dependencia con el porcentaje de BuOH en la mezcla. Sin embargo, en 550-25 y 550-50, que tienen mucha mayor absorción de H₂O pura que de BuOH puro, se produce una enorme variación en el porcentaje de absorción total cuando varía el porcentaje de BuOH en la mezcla. En 550-25, la absorción total pasa de un valor cercano a 0, para el caso de 100% de BuOH a un valor constante de 14%, en todos los demás casos, que no puede explicarse mediante la suma de las absorciones de H₂O y BuOH, que sería próxima al 7,5%. Por último, en el caso de 550-50, el efecto de la composición de la disolución es importantísimo, pasando de un valor cercano a 0, a valores de 18%, 35% y 54% para composiciones de la disolución con 95%, 90% y 85% en BuOH. Estos valores de absorción son entre 2 y 7 veces mayores que la suma de absorciones de H₂O y BuOH por separado, lo que indica que existe un efecto sinérgico del BuOH y el H₂O, que ya se aprecia en 550-25, pero que es particularmente relevante en 550-50. Parece por tanto, que la combinación de BuOH y H₂O favorece la absorción total de disolvente, comportamiento que sin duda ha de tener efecto en las propiedades de permeación.

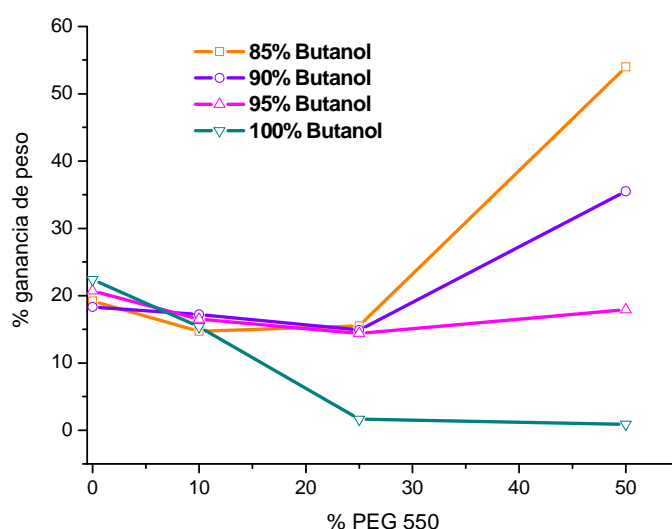


Figura 3.11.- Representación de los valores de absorción finales de cada poliamida.

3.4.3.- Ensayos de Pervaporación

El modelo de disolución-difusión, típico de los procesos de separación de gases, puede utilizarse también para calcular los gradientes de concentración en la pervaporación y la hiperfiltración, ya que las ecuaciones que describen el flujo a través de las membranas contienen los mismos coeficientes independientemente del proceso. Esto es así porque la fuerza impulsora es la misma para cada proceso, un gradiente de concentración a través de la membrana. Por ello, en un proceso de pervaporación, tal y como sucede en uno de separación de gases, la solubilidad y difusividad de los componentes de la mezcla en la membrana polimérica y la volatilidad relativa de los permeantes, determinan la permeabilidad y la selectividad. Por ello, la permeabilidad a través de una membrana se ajusta a la conocida ecuación:

$$P = D \times S \quad (\text{Ec. 3.16})$$

siendo D el coeficiente de difusión y S el coeficiente de solubilidad. Por tanto, la permeabilidad viene definida por la velocidad de difusión, que es un parámetro cinético, y la solubilidad, que es un parámetro termodinámico.

Además, el proceso de pervaporación, en el que los componentes a separar están en estado líquido en la zona de alimentación y en estado gaseoso en la zona de permeado, puede describirse considerando los componentes en estado líquido, o bien en estado gas. Se ha encontrado que es más eficaz y más sencillo utilizar la permeabilidad en estado gas^{239,240}.

Por ello, si se considera el comportamiento en la zona de permeado, el flujo de un componente i a través de una membrana de pervaporación vendrá descrito por la ecuación:

$$J_i = P_i^G \frac{(p_{i0} - p_{i1})}{l} \quad (\text{Ec. 3.17})$$

donde p_{i0} y p_{i1} son las presiones de vapor parciales del componente i en cada lado de la membrana y P_i^G es la permeabilidad del componente i en estado gas.

Los ensayos de pervaporación se llevaron a cabo a 30°C, usando como alimentación mezclas de butanol/agua con las mismas composiciones que los ensayos de absorción:

- 85% butanol – 15% agua
- 90% butanol – 10% agua
- 95% butanol – 5% agua

Las mezclas con un contenido menor del 85% de butanol, presentaban separación de fases debido a la falta de miscibilidad entre ambos componentes.

En la tabla 3.7 se recogen los valores de flujo total de permeado (J_T) y el % de butanol hallado en el permeado ($c_{2,p}$). Todos estos datos son el resultado de una media aritmética de las tres muestras recogidas para cada membrana en cada ensayo. Se observa que las menores concentraciones de butanol en el permeado se obtienen para las membranas de las poliamidas **pDDS-5OH** (~2%) y **550-50** (~0%). Aunque el valor de concentración del butanol en el permeado para la membrana del polímero **550-50** es 0, se va a considerar un valor 0.01 % (valor mínimo de detección de agua del método Karl-Fischer) para poder dar una valor indicativo de $\alpha_{(1/2)}$ y de PSI , aunque estos valores en realidad serían mayores.

Además, se advierte que no existen apenas variaciones en las concentraciones de butanol en el permeado de cada membrana para distinta concentración de la alimentación.

Tabla 3.7.- Valores medios de flujo total de permeado (J_T) y concentración de butanol en los permeados ($c_{2,p}$)

Muestra	Alim. 85% butanol		Alim. 90% butanol		Alim. 95% butanol	
	J_T (g/m ² h)	$c_{2,p}$ (%)	J_T (g/m ² h)	$c_{2,p}$ (%)	J_T (g/m ² h)	$c_{2,p}$ (%)
pDDS-IPA	51.07	4.10	47.03	4.02	40.78	4.05
pDDS-5OH	85.60	1.93	79.72	2.02	49.60	1.94
550-10	46.29	3.15	42.25	3.14	31.60	2.98
550-25	45.92	3.04	40.05	3.07	26.08	3.09
550-50	34.90	<0.01	23.88	<0.01	11.75	<0.01

Por último, puede verse en todos los casos una permeación muchísimo mas alta para el H₂O que para el BuOH, independientemente de que la composición de la alimentación sea muchísimo mas rica en BuOH e independientemente de las capacidades de absorción de ambos líquidos en las membranas. Las diferencias de absorción de ambos solo son capaces de modificar los resultados de pervaporación en un porcentaje máximo del 4% al pasar de 550-50 (la membrana que absorbe menos BuOH) a pDDS-IPA (la que absorbe mas BuOH).

Si se representan los valores de J_T frente a la composición en la alimentación (figura 3.12), se observa que en todos los casos al aumentar la concentración de butanol en la alimentación, disminuye el flujo de permeado, lo que indica que el flujo a través de la membrana está constituido prácticamente por agua.

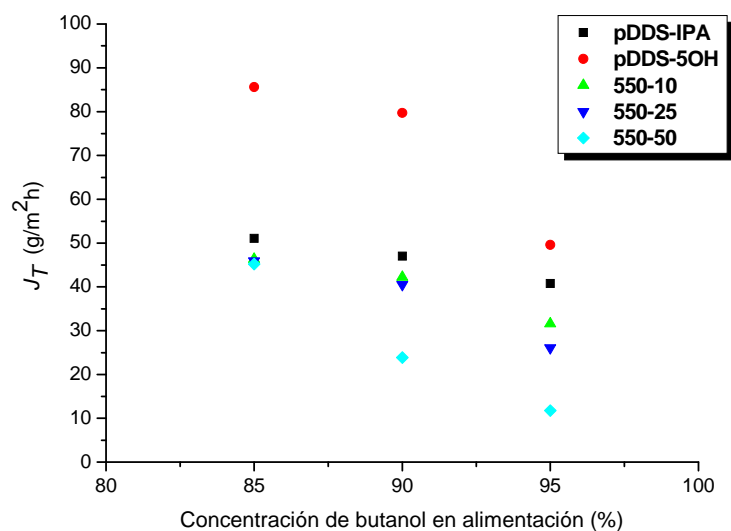


Figura 3.12.- Valores de J_T frente a los % de butanol en la alimentación

Conociendo la concentración de las muestras recogidas en los ensayos, y a partir de los valores de J_T , se pudieron calcular los flujos de agua (J_{agua}) y butanol ($J_{butanol}$) en cada caso. En la figura 3.13, se representan los J_{agua} y $J_{butanol}$ obtenidos para todas las membranas evaluadas. En los dos casos se observa la misma tendencia que con el J_T , una disminución del flujo al aumentar la concentración de butanol en la alimentación. Esto indica que el BuOH tiene poquísima tendencia a difundir a través de la membrana y que su velocidad de difusión solo aumenta ligeramente en presencia de moléculas de agua. Para el caso concreto de la membrana del polímero **550-50**, los valores de $J_{butanol}$ son casi nulos en todos los casos, por lo que el flujo de agua y el flujo total son prácticamente iguales.

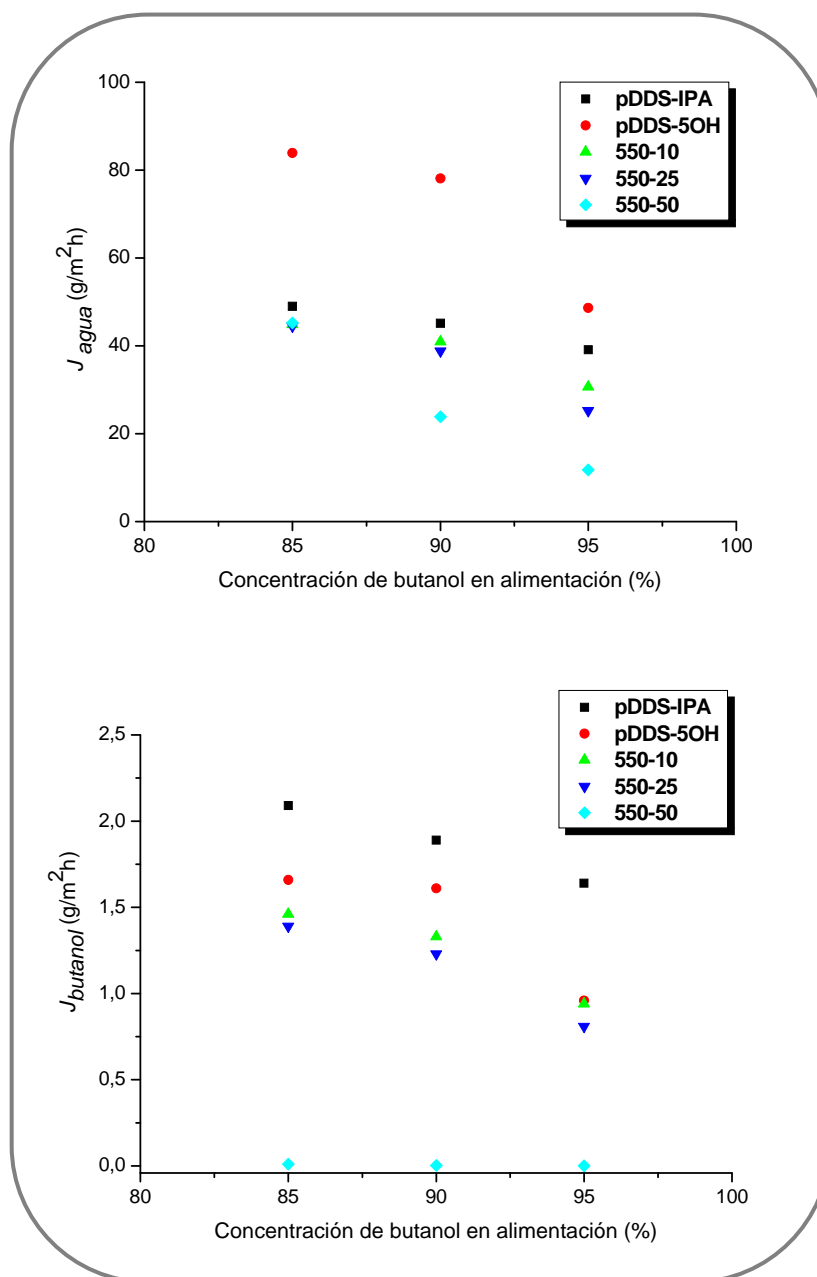


Figura 3.13.- Valores de J_{agua} y $J_{butanol}$ frente a la concentración de butanol en la alimentación

Este comportamiento se ha observado previamente en diferentes polímeros, con composiciones químicas muy distintas, desde polímeros esencialmente hidrófobos, como poliestireno y policloruro de vinilo²⁴¹, a polímeros más hidrófilos como poliamidas aromáticas²⁴². En ambos casos, a pesar de que teóricamente los alcoholes son más solubles en el polímero, se ha encontrado que el líquido que más permea, independientemente de la composición de la alimentación, es el agua. Este comportamiento puede atribuirse a la diferencia entre los coeficientes de difusión de ambos líquidos.

Es bien sabido que el agua tiene un coeficiente de difusión que supera al de la mayoría de los líquidos y al de muchos gases. Como ejemplo, en la figura 3.14 se representa

la permeabilidad relativa, a varios gases y vapores, de un polímero hidrófobo como es el polidimetilsiloxano, donde se observa que la permeabilidad del agua supera a la de todos los demás permeantes.

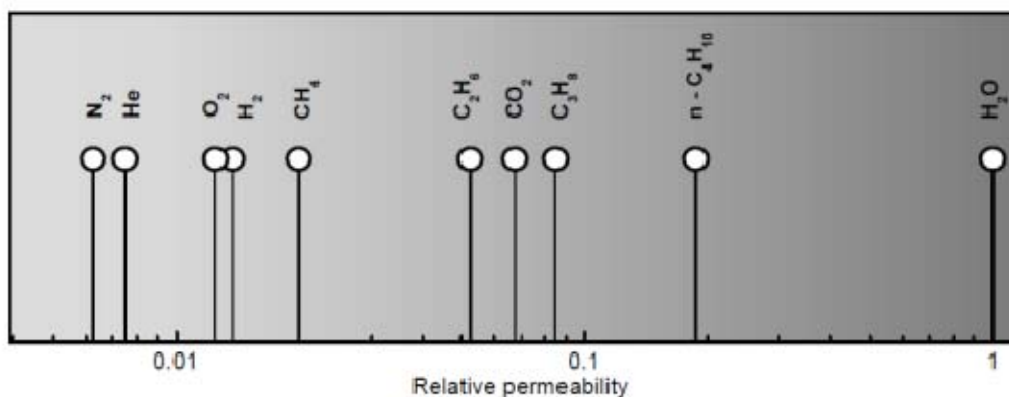


Figura 3.14.- Permeabilidad relativa del polidimetilsiloxano a diferentes permeantes

La razón de esta altísima permeabilidad es el extraordinario coeficiente de difusión del agua, consecuencia de su pequeño tamaño (el diámetro cinético es incluso mas bajo que el del hidrógeno), como puede verse en la figura 3.15 en comparación con diferentes gases.

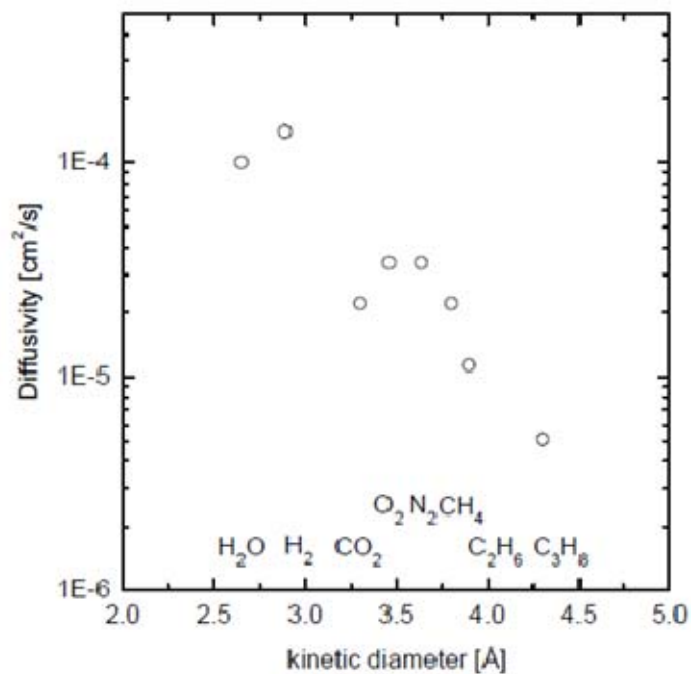


Figura 3.15.- Coeficiente de difusión del vapor de agua y de otros gases en polidimetilsiloxano

En nuestro caso, si se toman en cuenta los valores del volumen molar (V) y de la sección transversal de difusión (σ) de ambos permeantes (tabla 3.8), se puede comprender que la difusividad del agua será muchísimo mayor que la del butanol, y que la mayor afinidad termodinámica del butanol con la membrana juega un papel mucho menos determinante en la permeabilidad.

Tabla 3.8.- Propiedades del agua y del butanol

Parámetros	Agua	Butanol
Peso molecular, M (g/mol)	18.02	74.12
Volumen molar, V (10^6 m ³ /mol)	18.0	91.5
Parámetro de solubilidad, δ ((MJ/m ³) ^{1/2})	47.9 – 48.1	23.1 – 23.3
* Sección transversal de difusión, σ (Å ²)	10.8	28.2

* Los valores de σ se calculan usando la expresión: $\sigma = V_i/N_A \cdot d_i$, donde V_i es el volumen molar, N_A es el número de Avogadro y d_i es el diámetro de esfera rígida^{235,243-245}.

Esto significa que incluso en una membrana en que el coeficiente de solubilidad favorezca al butanol, como sería el caso de pDDS-IPA, pDDS-5OH y 550-10, la difusión sigue favoreciendo al agua que es la molécula más pequeña. Si además la presencia de BuOH en el medio favorece la absorción de agua en la membrana, como hemos visto para 550-25 y 550-50, la pervaporación del agua estará aún más favorecida, y por ello, para garantizar una membrana que sea más permeable al BuOH que al H₂O sería necesario utilizar un polímero con un parámetro de solubilidad bajísimo, lo que no es el caso en las poliamidas y poliamidas modificadas que estamos estudiando.

El componente de solubilidad de la pervaporación se ha priorizado en muchos casos, basándose en la percepción de que la sorción preferencial es un requisito indispensable para la permeación preferencial²⁴⁶⁻²⁵⁰. Sin embargo, como se ha podido ver en este trabajo, hay algunas restricciones en el uso exclusivo del parámetro de solubilidad, ya que no hay garantía de que la sorción preferencial conduzca a una permeación preferencial, puesto que la diferencia en difusividad también afecta (y en algunos casos determina) la selectividad global. De acuerdo con el modelo de disolución-difusión que, como hemos comentado, se aplica a la pervaporación, la selectividad global es el producto de la selectividad por disolución α_S y la selectividad por difusión α_D , habiéndose observado los tres comportamientos posibles: $\alpha_S > 1$ y $\alpha_D > 1$; $\alpha_S > 1$ y $\alpha_D < 1$; y $\alpha_S < 1$ y $\alpha_D > 1$. En los últimos dos casos, donde ambas selectividades son opuestas, la permeabilidad preferencial estará determinada por la selectividad que domine.

La figura 3.16 muestra el **factor de separación** ($\alpha_{(1/2)}$) calculado para las membranas evaluadas en función de la composición de la alimentación. Se observa que $\alpha_{(1/2)}$ aumenta al aumentar el contenido de butanol en la alimentación, un comportamiento

inverso al obtenido para el flujo (J_T). Este aumento es consecuencia de la bajísima permeabilidad del BuOH, que disminuye cuando hay pocas moléculas de agua. El mayor valor del factor de separación se obtiene para la membrana del **550-50**, cuyo permeado está compuesto prácticamente solo por agua.

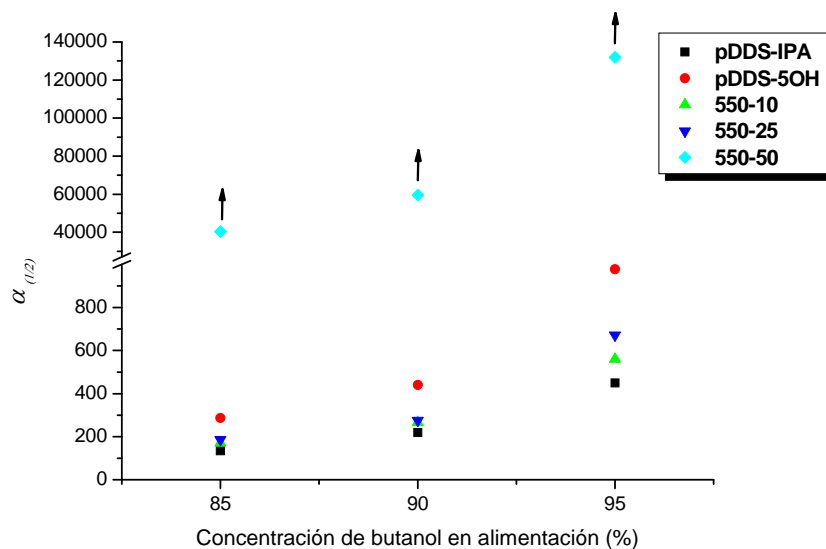


Figura 3.16.- Representación de $\alpha_{(1/2)}$ frente a la composición de la alimentación

Finalmente, en la figura 3.17, se muestran los valores del **índice de separación en pervaporación (PSI)** para cada muestra en función de la composición de la alimentación.

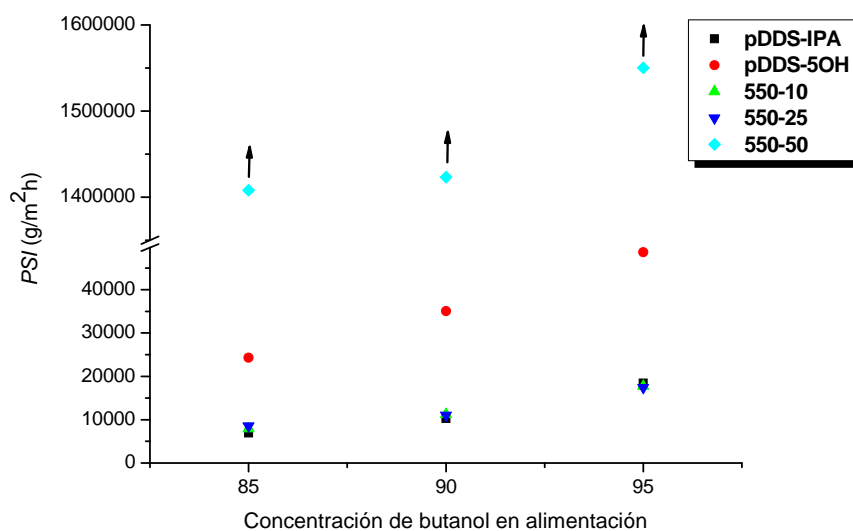


Figura 3.17.- Representación del PSI frente a la composición de la alimentación

Como es lógico, este parámetro tiene la misma tendencia que los valores de $\alpha_{(1/2)}$. Un alto valor de **PSI** indica un mejor rendimiento de la membrana.

CONCLUSIONES

Analizados los resultados del trabajo llevado a cabo en esta tesis y que quedan recogidos en esta Memoria, se pueden enunciar las siguientes conclusiones:

1. Mediante métodos de síntesis convencionales, convenientemente optimizados, se pueden obtener en cantidades adecuadas PAAs funcionalizadas de alto peso molecular a partir de monómeros trifuncionales. Los métodos usados en esta tesis han sido la policondensación en disolución a baja temperatura y la policondensación en disolución a elevada temperatura mediante el método de fosforilación de Yamazaki-Higashi.
2. Se ha comprobado que la presencia de grupos hidroxilo o carboxilo libres influye en gran medida en las propiedades físicas de las PAAs sintetizadas, de tal manera que en ambos casos disminuye la estabilidad térmica del polímero por el efecto del grupo lateral, pero a su vez aumentan su temperatura de transición vítrea y su capacidad de absorción de agua. La posibilidad de asociaciones intermoleculares que ofrecen los grupos $-OH$ y $-COOH$ es responsable del aumento de las T_g , y el carácter hidrófilo de estos grupos explica la mayor afinidad por el agua.
3. La modificación química de estas poliamidas aromáticas funcionalizadas, para incorporar cadenas laterales de polietilenglicol (PEG), se puede llevar a cabo mediante una reacción de sustitución nucleofílica de alto rendimiento, utilizando como agentes modificadores Cl-PEGs de distinto peso molecular. Así, se han obtenido estructuras macromoleculares que se identifican como copolímeros PAA-g-PEG. Variando prácticamente a voluntad la relación PAA/PEG se pueden obtener copolímeros con el porcentaje de modificación deseado, que se pueden caracterizar cuantitativamente mediante el análisis de los espectros de 1H -RMN.
4. La composición química de los distintos copolímeros PAA-g-PEG sintetizados influye directamente en todas sus propiedades. Se ha comprobado que la presencia de secuencias oxietilénicas, reduce en unos $40^\circ C$ la temperatura inicial de descomposición y causa una disminución considerable de la estabilidad térmica de la poliamida original, como se ha podido comprobar por TGA. Asimismo, disminuye la temperatura de transición vítrea, y la disminución es función directa del contenido de PEG. En cuanto al carácter hidrófilo, solo aumenta claramente en los copolímeros altamente modificados (550-75 y 550-100), los cuales, en atmósfera de humedad controlada del 98% *RH* llegan a absorber grandes porcentajes de agua, incluso por encima del 100%.

5. Tanto las PAAs de partida como sus copolímeros modificados con PEG son solubles en disolventes orgánicos comunes. Además, las PAA-g-PEG más modificadas (550-75 y 550-100) son solubles en agua y/o mezclas alcohol/agua, que presentan menores puntos de ebullición y pueden eliminarse más fácilmente.
6. Todos los polímeros sintetizados tienen un peso molecular promedio suficiente para obtener membranas, y ofrecen la posibilidad de ser procesados para distintas aplicaciones, en particular membranas asimétricas porosas para UF y membranas densas para PV. Se comprobó que un aumento del grado de modificación y de la longitud de las cadenas oxietilénicas disminuye la rigidez de las cadenas, disminuyendo así el Módulo de Young, pero en todos los casos se conservan en grado suficiente las propiedades mecánicas
7. Mediante el método convencional de inversión de fase por vía húmeda se pueden preparar membranas asimétricas porosas de la mayoría de los polímeros y copolímeros sintetizados en esta tesis. Se estudiaron exhaustivamente las diferentes variables que influyen en la fabricación de membranas experimentales mediante esta técnica, y se pudo comprobar cómo influyen dichas condiciones de fabricación en sus propiedades y en su morfología porosa.
8. Todas las membranas preparadas a partir de los materiales sintetizados se han evaluado en condiciones de UF, ofreciendo un buen balance permeabilidad/selectividad. Se ha comprobado que a medida que el contenido en cadenas oxietilénicas laterales aumenta, el flujo transmembrana también es superior, llegando a alcanzar o superar los valores de permeabilidad obtenidos para membranas comerciales. Por tanto, se concluye que la modificación química con PEGs como sustituyentes laterales de las PAAs permite la obtención de membranas de UF de altas prestaciones.
9. Siendo un objetivo fundamental de esta tesis la preparación y evaluación de los polímeros sintetizados como membranas de UF con resistencia mejorada al ensuciamiento biológico, se puede concluir que los resultados en este sentido han sido muy positivos en tanto que las membranas asimétricas porosas con las que se llevaron a cabo los estudios de ensuciamiento biológico mostraron entre un 96–98% de rechazo a la proteína BSA. Además se comprobó que a mayor grado de modificación de los copolímeros PAAs-g-PEG, se obtiene una mayor recuperación de flujo tras el ensuciamiento con la proteína.
10. La versatilidad de los polímeros y copolímeros preparados se puso de manifiesto en estudios complementarios de pervaporación (PV) que se llevaron a cabo con algunos polímeros seleccionados. Así, se pudieron preparar con éxito membranas densas de buenas propiedades mecánicas para ser evaluadas en condiciones de pervaporación.

Los ensayos llevados a cabo sobre estas membranas demostraron que ofrecían una alta potencialidad para la separación de mezclas agua/butanol

- 11.** Membranas densas de copolímeros PAA-g-PEG se comportan como materiales selectivos que ofrecen altas prestaciones para la deshidratación eficaz de 1-butanol. Se obtuvieron selectividades agua/1-butanol de hasta 140000 para las membranas con alto contenido de PEG, con valores de flujo de agua entre 40-80 g/m²/h para corrientes de alimentación entre 85-95% de butanol.
 - 12.** Las capacidades mostradas por los materiales poliméricos estudiados en este trabajo, para membranas de UF y para membranas de PV, permiten postular que una optimización de estos procesos, estudiados a escala de laboratorio, podría abrir con alto grado de éxito un escalado a nivel piloto que arrojaría los datos necesarios para una estimación justa de las posibilidades de los copolímeros PAA-g-PEO para estas operaciones de separación a nivel práctico.
-

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Radhakumary, C., Nair, P. D., Reghunadhan Nair, C. P. & Mathew, S. Chitosan-graft-poly(vinyl acetate) for hemodialysis applications. *Journal of Applied Polymer Science* **125**, 2022-2033 (2012).
- 2 He, Y., Bagley, D. M., Leung, K. T., Liss, S. N. & Liao, B. Q. Recent advances in membrane technologies for biorefining and bioenergy production. *Biotechnology Advances* **30**, 817-858 (2012).
- 3 Ambashta, R. D. & Sillanpää, M. E. T. Membrane purification in radioactive waste management: A short review. *Journal of Environmental Radioactivity* **105**, 76-84 (2012).
- 4 Mohammad, A. W., Ng, C. Y., Lim, Y. P. & Ng, G. H. Ultrafiltration in Food Processing Industry: Review on Application, Membrane Fouling, and Fouling Control. *Food and Bioprocess Technology* **5**, 1143-1156 (2012).
- 5 Adnan, S., Hoang, M., Wang, H., Bolto, B. & Xie, Z. Recent trends in research, development and application of membrane technology in the pulp and paper industry. *Appita Journal* **63**, 235-241 (2010).
- 6 Luis, P., Van Gerven, T. & Van Der Bruggen, B. Recent developments in membrane-based technologies for CO₂ capture. *Progress in Energy and Combustion Science* **38**, 419-448 (2012).
- 7 Huertas, R. M. *et al.* Preparation and gas separation properties of partially pyrolyzed membranes (PPMs) derived from copolyimides containing polyethylene oxide side chains. *Journal of Membrane Science* **409-410**, 200-211 (2012).
- 8 Scholes, C. A., Stevens, G. W. & Kentish, S. E. Membrane gas separation applications in natural gas processing. *Fuel* **96**, 15-28 (2012).
- 9 Plakas, K. V. & Karabelas, A. J. Removal of pesticides from water by NF and RO membranes - A review. *Desalination* **287**, 255-265 (2012).
- 10 Malaeb, L. & Ayoub, G. M. Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review. *Desalination* **267**, 1-8 (2011).
- 11 Misdan, N., Lau, W. J. & Ismail, A. F. Seawater Reverse Osmosis (SWRO) desalination by thin-film composite membrane-Current development, challenges and future prospects. *Desalination* **287**, 228-237 (2012).
- 12 Mulder, M. *Basic principles of membrane technology*. (Klumer Academic, 1991).
- 13 Tahri, N. *et al.* Coupling microfiltration and nanofiltration processes for the treatment at source of dyeing-containing effluent. *Journal of Cleaner Production* **33**, 226-235 (2012).
- 14 Zhang, Y. *et al.* RO concentrate minimization by electrodialysis: Techno-economic analysis and environmental concerns. *Journal of Environmental Management* **107**, 28-36 (2012).
- 15 Greenlee, L. F., Lawler, D. F., Freeman, B. D., Marrot, B. & Moulin, P. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Research* **43**, 2317-2348 (2009).
- 16 Shao, P. & Huang, R. Y. M. Polymeric membrane pervaporation. *Journal of Membrane Science* **287**, 162-179, doi:10.1016/j.memsci.2006.10.043 (2007).
- 17 Mannella, G. A., La Carrubba, V. & Brucato, V. Some features of polymeric membranes for water purification via membrane distillation. *Journal of Applied Polymer Science* **122**, 3557-3563 (2011).
- 18 Alkhudhiri, A., Darwish, N. & Hilal, N. Membrane distillation: A comprehensive review. *Desalination* **287**, 2-18 (2012).
- 19 Chung, T.-S., Zhang, S., Wang, K. Y., Su, J. & Ling, M. M. Forward osmosis processes: Yesterday, today and tomorrow. *Desalination* **287**, 78-81 (2012).
- 20 Zhao, S., Zou, L., Tang, C. Y. & Mulcahy, D. Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges. *Journal of Membrane Science* **396**, 1-21 (2012).

- 21 Abetz, V. *et al.* Developments in membrane research: From material via process design to industrial application. *Advanced Engineering Materials* **8**, 328-358 (2006).
- 22 Meng, F. *et al.* Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material. *Water Research* **43**, 1489-1512 (2009).
- 23 Lin, H. *et al.* Membrane bioreactors for industrial wastewater treatment: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **42**, 677-740 (2012).
- 24 Montgomery, M. A. & Elimelech, M. Water and sanitation in developing countries: Including health in the equation - Millions suffer from preventable illnesses and die every year. *Environmental Science and Technology* **41**, 17-24 (2007).
- 25 Tollefson, J. Seven billion and counting. *Nature* **438** (2011).
- 26 Shannon, M. A. *et al.* Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature* **452**, 301-310 (2008).
- 27 Scanlon, J., Cassar, A., Nemes, N. Water as a Human Right? *Environmental Policy and Law Paper* (2004).
- 28 Bourquain, K. *Freshwater access from a human rights perspective: a challenge to international water and human rights law.* (Martinus Nijhoff, 2008).
- 29 (The Human Right to Water and Sanitation. A/RES/64/292. UN General Assembly, 2010).
- 30 Macedonio, F. *et al.* Efficient technologies for worldwide clean water supply. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **51**, 2-17 (2012).
- 31 L. A. Bereschenko, G. H. J. H., M. M. Nederlof, M. C. M. van Loosdrecht, A. J. M. Stams, and G. J. W. Euverink. Molecular characterization of the bacterial communities in the different compartments of a full-scale reverse-osmosis water purification plant. *Applied and Environmental Microbiology* **74**, 5297-5304 (2008).
- 32 Zularisam, A. W., Ismail, A. F., Salim, M. R., Sakinah, M. & Hiroaki, O. Fabrication, fouling and foulant analyses of asymmetric polysulfone (PSF) ultrafiltration membrane fouled with natural organic matter (NOM) source waters. *Journal of Membrane Science* **299**, 97-113 (2007).
- 33 Herzberg, M. & Elimelech, M. Biofouling of reverse osmosis membranes: Role of biofilm-enhanced osmotic pressure. *Journal of Membrane Science* **295**, 11-20 (2007).
- 34 Yamamura, H., Kimura, K. & Watanabe, Y. Mechanism involved in the evolution of physically irreversible fouling in microfiltration and ultrafiltration membranes used for drinking water treatment. *Environmental Science and Technology* **41**, 6789-6794 (2007).
- 35 Shon, H. K., Vigneswaran, S., Kim, I. S., Cho, J. & Ngo, H. H. Fouling of ultrafiltration membrane by effluent organic matter: A detailed characterization using different organic fractions in wastewater. *Journal of Membrane Science* **278**, 232-238 (2006).
- 36 Escobar, I. C., Hoek, E., Gabelich, C., DiGiano, F., Le Gouvellec, Y., Berube, P., Howe, K., Allen, J., Atasi, K., Benjamin, M., Brandhuber, P., Brant, J., Chang, Y., Chapman, M., Childress, A., Conlon, W., Cooke, T., Crossley, I., Crozes, G., Huck, P., Kommineni, S., Jacangelo, J., Karimi, A., Kim, J., Lawler, D., Li, Q., Schiedeman, L., Sethi, S., Tobiason, J., Tseng, T., Veerapaneni, S., & Zander, A. American Water Works Association membrane technology research committee report: Membrane fouling – Recent advances and research needs. *Journal American Water Works Association* **97**, 79 - 89 (2005).
- 37 Susanto, H. & Ulbricht, M. Influence of ultrafiltration membrane characteristics on adsorptive fouling with dextrans. *Journal of Membrane Science* **266**, 132-142 (2005).

- 38 Goosen, M. F. A. *et al.* Fouling of reverse osmosis and ultrafiltration membranes: A critical review. *Separation Science and Technology* **39**, 2261-2297 (2004).
- 39 Košutić, K. & Kunst, B. RO and NF membrane fouling and cleaning and pore size distribution variations. *Desalination* **150**, 113-120 (2002).
- 40 Huisman, I. H., Prádanos, P. & Hernández, A. The effect of protein-protein and protein-membrane interactions on membrane fouling in ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* **179**, 79-90 (2000).
- 41 Kabsch-Korbutowicz, M., Majewska-Nowak, K. & Winnicki, T. Analysis of membrane fouling in the treatment of water solutions containing humic acids and mineral salts. *Desalination* **126**, 179-185 (1999).
- 42 Sadr Ghayeni, S. B., Beatson, P. J., Schneider, R. P. & Fane, A. G. Adhesion of waste water bacteria to reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* **138**, 29-42 (1998).
- 43 Arkhangelsky, E., Kuzmenko, D. & Gitis, V. Impact of chemical cleaning on properties and functioning of polyethersulfone membranes. *Journal of Membrane Science* **305**, 176-184 (2007).
- 44 Kang, G.-d. & Cao, Y.-m. Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review. *Water Research* **46**, 584-600 (2012).
- 45 Nady, N. *et al.* Modification methods for poly(arylsulfone) membranes: A mini-review focusing on surface modification. *Desalination* **275**, 1-9 (2011).
- 46 Rana, D. & Matsuura, T. Surface modifications for antifouling membranes. *Chemical Reviews* **110**, 2448-2471 (2010).
- 47 Adout, A., Kang, S., Asatekin, A., Mayes, A. M. & Elimelech, M. Ultrafiltration membranes incorporating amphiphilic comb copolymer additives prevent irreversible adhesion of bacteria. *Environmental Science and Technology* **44**, 2406-2411 (2010).
- 48 Van Der Bruggen, B. Chemical modification of polyethersulfone nanofiltration membranes: A review. *Journal of Applied Polymer Science* **114**, 630-642 (2009).
- 49 Jönsson, C. & Jönsson, A.-S. Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **108**, 79-87 (1995).
- 50 Van Wagner, E. M., Sagle, A. C., Sharma, M. M., La, Y.-H. & Freeman, B. D. Surface modification of commercial polyamide desalination membranes using poly(ethylene glycol) diglycidyl ether to enhance membrane fouling resistance. *Journal of Membrane Science* **367**, 273-287 (2011).
- 51 Yune, P. S., Kilduff, J. E. & Belfort, G. Fouling-resistant properties of a surface-modified poly(ether sulfone) ultrafiltration membrane grafted with poly(ethylene glycol)-amide binary monomers. *Journal of Membrane Science* **377**, 159-166 (2011).
- 52 Asatekin, A., Olivetti, E. A. & Mayes, A. M. Fouling resistant, high flux nanofiltration membranes from polyacrylonitrile-graft-poly(ethylene oxide). *Journal of Membrane Science* **332**, 6-12 (2009).
- 53 Murthy, R., Shell, C. E. & Grunlan, M. A. The influence of poly(ethylene oxide) grafting via siloxane tethers on protein adsorption. *Biomaterials* **30**, 2433-2439 (2009).
- 54 Asatekin, A., Kang, S., Elimelech, M. & Mayes, A. M. Anti-fouling ultrafiltration membranes containing polyacrylonitrile-graft-poly(ethylene oxide) comb copolymer additives. *Journal of Membrane Science* **298**, 136-146 (2007).
- 55 Kang, S., Asatekin, A., Mayes, A. M. & Elimelech, M. Protein antifouling mechanisms of PAN UF membranes incorporating PAN-g-PEO additive. *Journal of Membrane Science* **296**, 42-50 (2007).

- 56 Park, J. Y., Acar, M. H., Akthakul, A., Kuhlman, W. & Mayes, A. M. Polysulfone-graft-poly(ethylene glycol) graft copolymers for surface modification of polysulfone membranes. *Biomaterials* **27**, 856-865 (2006).
- 57 Baker, R. W. *Membrane Technology and Applications* 2edn, (Jonh Wiley & Sons, 2004).
- 58 Wolf, P. H., Siverns, S. & Monti, S. UF membranes for RO desalination pretreatment. *Desalination* **182**, 293-300 (2005).
- 59 Glueckstern, P., Priel, M. & Wilf, M. Field evaluation of capillary UF technology as a pretreatment for large seawater RO systems. *Desalination* **147**, 55-62 (2002).
- 60 Wilf, M. & Klinko, K. Effective new pretreatment for seawater reverse osmosis systems. *Desalination* **117**, 323-331 (1998).
- 61 Peng, P., Shi, B. & Lan, Y. A review of membrane materials for ethanol recovery by pervaporation. *Separation Science and Technology* **46**, 234-246 (2011).
- 62 Carothers, W. H. Polymerization. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **8**, 353-426 (1931).
- 63 Carothers, W. H. & Hill, J. W. Polymerization and ring formation. XIII. Polyamides and mixed polyester-polyamides. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1566-1569 (1932).
- 64 Carothers, W. H. Linear condensation "superpolymers" suitable for production of pliable, strong, elastic fibers. US2071250 (1937).
- 65 Carothers, W. H. Linear polyamides suitable for spinning into strong pliable fibers. US2130523 (1938).
- 66 Carothers, W. H. Diamine dicarboxylic acid salts (suitable for forming spun fibers, etc.). US2130947 (1938).
- 67 Carothers, W. H. Synthetic fibers. US2130948 (1938).
- 68 Stephens, C. W. N,N'-Bis(3-aminophenyl)isophthalamide. US3049518 (1962).
- 69 King, F. W. Wet spinning aromatic polyamides. US3079219 (1963).
- 70 Yamazaki, N. & Higashi, F. Studies on reactions of the N-phosphonium salts of pyridines—VII : Preparation of peptides and active esters of amino acids by means of diphenyl and triphenyl phosphites in the presence of tertiary amines. *Tetrahedron* **30**, 1323-1326 (1974).
- 71 Yamazaki, N. & Higashi, F. Studies on reactions of N-phosphonium salts of pyridines. VIII. Preparation of polyamides by means of diphenyl phosphite in pyridine. *J Polym Sci Part B Polym Lett* **12**, 185-191 (1974).
- 72 Yamazaki, N., Higashi, F. & Kawabata, J. Studies on reactions of the N-phosphonium salts of pyridines. XI. Preparation of polypeptides and polyamides by means of triaryl phosphites in pyridine. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **12**, 2149-2154 (1974).
- 73 *Ciencia y tecnología de materiales poliméricos*. Vol. II (Instituto de Ciencia y Tecnología de Polimeros (CSIC), 2004).
- 74 García, J. M., García, F. C., Serna, F. & de la Peña, J. L. High-performance aromatic polyamides. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **35**, 623-686 (2010).
- 75 Trigo-López, M. *et al.* Recent patents on aromatic polyamides. *Recent Patents on Materials Science* **2**, 190-208 (2009).
- 76 Calderón, V., García, F. C., De La Peña, J. L., Maya, E. M. & García, J. M. Synthesis and characterization of new aromatic polyamides bearing crown ethers or their dipodal counterparts in the pendant structure. I. Benzo-12-crown-4 and ortho-bis(2-ethoxyethoxy)benzene. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **44**, 2270-2281 (2006).
- 77 García, J. M. *et al.* Synthesis and characterization of new soluble polyamides derived from 2,6-bis(4-aminophenyl)-3,5-dimethyltetrahydro-4H-pyran-4-one. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **39**, 1825-1832 (2001).

- 78 Espeso, J. F., Ferrero, E., De La Campa, J. G., Lozano, A. E. & De Abajo, J. Synthesis and characterization of new soluble aromatic polyamides derived from 1,4-bis(4-carboxyphenoxy)-2,5-di-tert-butylbenzene. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **39**, 475-485 (2001).
- 79 Alvarez, J. C., De La Campa, J. G., Lozano, A. E. & De Abajo, J. Thermal and mechanical properties of halogen-containing aromatic polyamides. *Macromolecular Chemistry and Physics* **202**, 3142-3148 (2001).
- 80 Liaw, D.-J. & Liaw, B.-Y. Synthesis and characterization of norbornane-containing cardo polyamides. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **37**, 2791-2794 (1999).
- 81 Negi, Y. S., Razdan, U. & Saran, V. Soluble aromatic polyamides and copolyamides. *Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics* **39 C**, 391-403 (1999).
- 82 Lozano, A. E., Abajo, J. D., De La Campa, J. G. & Preston, J. Synthesis and properties of aromatic polyamides with oligobenzamide pendent groups. I. Poly-5-(4-benzoylamino-1-benzoylamino)isophthalamides. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **33**, 1987-1994 (1995).
- 83 Lozano, A. E., de la Campa, J., de Abajo, J. & Preston, J. Aromatic polyamides with benzothiazole pendent groups: synthesis, nuclear magnetic resonance structural study and evaluation of properties. *Polymer* **35**, 872-877 (1994).
- 84 Lozano, A. E., De la Campa, J. G. & de Abajo, J. Polyisophthalamides with pendant phenyl groups. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **11**, 471-476 (1990).
- 85 Carretero, P. *et al.* Linear polyisophthalamides from the trifunctional monomer 5-hydroxyisophthalic acid. A convenient approach towards functionalized aromatic polymers. *European Polymer Journal* **47**, 1054-1064 (2011).
- 86 Konagaya, S. & Tokai, M. Synthesis of ternary copolyamides from aromatic diamine (m-phenylenediamine, diaminodiphenylsulfone), aromatic diamine with carboxyl or sulfonic group (3,5-diaminobenzoic acid, 2,4-diaminobenzenesulfonic acid), and iso- or terephthaloyl chloride. *Journal of Applied Polymer Science* **76**, 913-920 (2000).
- 87 Konagaya, S., Tokai, M. & Kuzumoto, H. Reverse osmosis performance and chlorine resistance of new ternary aromatic copolyamides comprising 3,3'-diaminodiphenylsulfone and a comonomer with a carboxyl group. *Journal of Applied Polymer Science* **80**, 505-513 (2001).
- 88 Arthur, S. D. Structure-property relationship in a thin film composite reverse osmosis membrane. *Journal of Membrane Science* **46**, 243-260 (1989).
- 89 Yong, Z., Sanchuan, Y., Meihong, L. & Congjie, G. Polyamide thin film composite membrane prepared from m-phenylenediamine and m-phenylenediamine-5-sulfonic acid. *Journal of Membrane Science* **270**, 162-168 (2006).
- 90 Sonntag, N. O. V. The reactions of aliphatic acid chlorides. *Chemical Reviews* **52**, 237-416 (1953).
- 91 Fedorova, R. G., Kudryavtsev, G. I., Yashkova, N. V. & Arsent'eva, L. M. Synthesis of a high-molecular-weight arylaliphatic polyamide by low-temperature polycondensation. *Khimicheskie Volokna*, 33-35 (1978).
- 92 Kuz'min, N. I., Zhizdyuk, B. I. & Chegolya, A. S. Mechanism and kinetics of the low-temperature polycondensation of aromatic diamines with aromatic diacid chlorides. *Fibre Chemistry* **18**, 13-16 (1986).
- 93 Bowser, J. R., Williams, P. J. & Kurz, K. Cleavage of silicon-nitrogen bonds by acid chlorides: An unusual synthetic route to amides. *Journal of Organic Chemistry* **48**, 4111-4113 (1983).

- 94 Oishi, Y., Kakimoto, M.-A. & Imai, Y. Synthesis of aromatic polyamide-imides from N,N' -bis(trimethylsilyl)-substituted aromatic diamines and 4-chloroformylphthalic anhydride. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **29**, 1925-1931 (1991).
- 95 Oishi, Y., Kakimoto, M. A. & Imai, Y. Synthesis of aromatic polyamides from N,N' -bis(trimethylsilyl)-substituted aromatic diamines and aromatic diacid chlorides. *Macromolecules* **21**, 547-550 (1988).
- 96 Oishi, Y., Kakimoto, M. A. & Imai, Y. Novel synthesis of high molecular weight aramids from N-silylated aromatic diamines and aromatic diacid chlorides. *Macromolecules* **20**, 703-704 (1987).
- 97 Kiyohara, O. & Taruishi, T. Polyamide resin which can be dissolved in alcohol solvent, composition thereof, and method of use thereof. U.S. Pat. 5,686,557 (1997).
- 98 Imaizumi, M., Asano, T. & Shinmoto, M. Polyamide resin-containing varnish and its use. U.S. Pat. 6,956,100 B2 (2005).
- 99 Uchida, M. & Asano, T. Adhesive aid composition. U.S. Pat. 7,517,553 B2 (2009).
- 100 Higashi, F., Hoshio, A. & Kiyoshige, J. Preparation of aromatic polyesters by the direct polycondensation reaction with diphenyl chlorophosphate in pyridine. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **21**, 3241-3247 (1983).
- 101 Ueda, M., Kameyama, A. & Hashimoto, K. Diphenyl (2,3-dihydro-2-thioxo-3-benzoxazolyl)phosphonate: A new, reactive activating agent for the synthesis of amides and polyamides. *Macromolecules* **21**, 19-24 (1988).
- 102 Ogata, N. & Ikari, T. Effect of solvent on the reactivity of functional groups in polycondensation reactions. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **11**, 1939-1952 (1973).
- 103 Preston, J., Black, W. B. & Hofferbert, W. L. High-modulus, wholly aromatic fibres. I. Wholly ordered poly(amide-hydrazides) and poly(1,3,4-oxadiazole-amides). *J. Macromol. Sci.-Chem.* **A71**, 45 (1973).
- 104 Preston, J. & Hofferbert Jr, W. L. Preparation of polyamides via the phosphorylation reaction - II. Modification of wholly aromatic polyamides with trifunctional monomers. *J Appl Polym Sci* **24**, 1109-1113 (1979).
- 105 Nakamura, H. *et al.* Fluorous Solvent as a New Phase-Screen Medium between Reagents and Reactants in the Bromination and Chlorination of Alcohols. *Organic Letters* **5**, 1167-1169 (2003).
- 106 Dust, J. M., Fang, Z. H. & Harris, J. M. Proton NMR characterization of poly(ethylene glycols) and derivatives. *Macromolecules* **23**, 3742-3746 (1990).
- 107 Fuhrmann, E. & Talbiersky, J. Synthesis of Alkyl Aryl Ethers by Catalytic Williamson Ether Synthesis with Weak Alkylation Agents. *Organic Process Research & Development* **9**, 206-211 (2005).
- 108 Ferreiro, J. J., De La Campa, J. G., Lozano, A. E., De Abajo, J. & Preston, J. Effect of pendent oxyethylene moieties on the properties of aromatic polyisophthalamides. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **45**, 4671-4683 (2007).
- 109 Yun, C. & Nagase, Y. 1 edn 1583.
- 110 Ferreira, P., Phillips, E., Rippon, D., Shik, C. T. & Hayes, W. Poly(ethylene glycol)-supported nitroxyls: Branched catalysts for the selective oxidation of alcohols. *Journal of Organic Chemistry* **69**, 6851-6859 (2004).
- 111 Carretero, P. *et al.* Hydrophilic Polyisophthalamides containing PEO side chains. Synthesis, Characterization and Solution Properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. Aceptado* (2012).
- 112 Pandey, J., Mishra, M., Bisht, S. S., Sharma, A. & Tripathi, R. P. An efficient chemoselective etherification of phenols in polyfunctional aromatic compounds. *Tetrahedron Letters* **49**, 695-698 (2008).

- 113 Barth, H. G. & Mays, J. W. *Modern Methods of Polymer Characterization (Cap7. Polymer Characterization Using Dilute Solution Viscometry, J.W. Mays and N. Hadjichristidis)*. (Eds. Wiley-Interscience, 1991).
- 114 Kenneth W. Whitten, Raymond E. Davis, M. Larry Peck & Stanley, G. G. *Chemistry*. 9 edn, (Brooks/Cole, Cengage Learning, 2010).
- 115 Ferreira, J. J., De La Campa, J. G., Lozano, A. E. & De Abajo, J. Polyisophthalamides with heteroaromatic pendent rings: Synthesis, physical properties, and water uptake. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **43**, 5300-5311 (2005).
- 116 Ferreira, E., Espeso, J. F., de la Campa, J. G., de Abajo, J. & Lozano, A. E. Synthesis and characterization of aromatic polyamides containing alkylphthalimido pendent groups. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **40**, 3711-3724 (2002).
- 117 Ellis, T. S. Moisture-induced plasticization of amorphous polyamides and their blends. *Journal of Applied Polymer Science* **36**, 451-466 (1988).
- 118 Husken, D. & Gaymans, R. J. The tensile properties of poly(ethylene oxide)-based segmented block copolymers in the dry and wet state. *Journal of Materials Science* **44**, 2656-2664 (2009).
- 119 Starkweather, H. W., Moore, G. E., Hansen, J. E., Roder, T. M. & Brooks, R. E. Effect of crystallinity on the properties of nylons. *Journal of Polymer Science* **21**, 189-204 (1956).
- 120 Tirrell, D., Grossman, S. & Vogl, O. Regular copolyamides, 7. Water absorption in regular copolyoxamides. *Die Makromolekulare Chemie* **180**, 721-736 (1979).
- 121 Alvarez, J. C., De La Campa, J. G., Lozano, A. E. & De Abajo, J. Thermal and mechanical properties of halogen-containing aromatic polyamides. *Macromolecular Chemistry and Physics* **202**, 3142-3148 (2001).
- 122 Calderón, V. *et al.* Synthesis and characterization of new aromatic polyamides bearing crown ethers and acyclic ethylene oxide units in the pendant structure. III. Benzo-18-crown-6 systems and their open-chain counterparts. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **44**, 6252-6269 (2006).
- 123 Nunes, S. P. & Peinemann, K.-V. *Membrane Technology in the Chemical Industry*. (Wiley – VCH, 2001).
- 124 Lau, W. J., Ismail, A. F., Misdan, N. & Kassim, M. A. A recent progress in thin film composite membrane: A review. *Desalination* **287**, 190-199 (2012).
- 125 Soroush, A., Barzin, J., Barikani, M. & Fathizadeh, M. Interfacially polymerized polyamide thin film composite membranes: Preparation, characterization and performance evaluation. *Desalination* **287**, 310-316 (2012).
- 126 Loeb, S. & Sourirajan, S. Sea water demineralization by means of a semipermeable membrane. *Dept. Eng, UCLA, Los Angeles, CA, USA, Report* (1961).
- 127 Loeb, S. & Sourirajan, S. The preparation of high-flow semi-permeable membranes for separation of water from saline solutions. US3133132 (1964).
- 128 Loeb, S. in *Synthetic Membranes* Vol. 153 *ACS Symposium Series* Ch. 1, 1-9 (American Chemical Society, 1981).
- 129 Wijmans, J. G., Baaij, J. P. B. & Smolders, C. A. The mechanism of formation of microporous or skinned membranes produced by immersion precipitation. *Journal of Membrane Science* **14**, 263-274 (1983).
- 130 Reuvers, A. J., van den Berg, J. W. A. & Smolders, C. A. Formation of membranes by means of immersion precipitation: Part I. A model to describe mass transfer during immersion precipitation. *Journal of Membrane Science* **34**, 45-65 (1987).
- 131 Reuvers, A. J. & Smolders, C. A. Formation of membranes by means of immersion precipitation: Part II. the mechanism of formation of membranes prepared from the

- system cellulose acetate-acetone-water. *Journal of Membrane Science* **34**, 67-86 (1987).
- 132 Radovanovic, P., Thiel, S. W. & Hwang, S.-T. Formation of asymmetric polysulfone membranes by immersion precipitation. Part II. The effects of casting solution and gelation bath compositions on membrane structure and skin formation. *Journal of Membrane Science* **65**, 231-246 (1992).
- 133 Pinnau, I. & Koros, W. J. A qualitative skin layer formation mechanism for membranes made by dry/wet phase inversion. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **31**, 419-427 (1993).
- 134 Boom, R. M., van den Boomgaard, T. & Smolders, C. A. Mass transfer and thermodynamics during immersion precipitation for a two-polymer system: Evaluation with the system PES-PVP-NMP-water. *Journal of Membrane Science* **90**, 231-249 (1994).
- 135 Nunes, S. P. & Inoue, T. Evidence for spinodal decomposition and nucleation and growth mechanisms during membrane formation. *Journal of Membrane Science* **111**, 93-103 (1996).
- 136 Kim, J. Y., Lee, H. K., Baik, K. J. & Kim, S. C. Liquid-liquid phase separation in polysulfone/solvent/water systems. *Journal of Applied Polymer Science* **65**, 2643-2653 (1997).
- 137 McKelvey, S. A. & Koros, W. J. Phase separation, vitrification, and the manifestation of macrovoids in polymeric asymmetric membranes. *Journal of Membrane Science* **112**, 29-39 (1996).
- 138 Mehta, A. & Zydney, A. L. Permeability and selectivity analysis for ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **249**, 245-249 (2005).
- 139 Sivakumar, M. *et al.* Ultrafiltration application of cellulose acetate-polyurethane blend membranes. *European Polymer Journal* **35**, 1647-1651 (1999).
- 140 Hosch, J. & Staude, E. Preparation and investigation of chemically modified porous polyamide ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **121**, 71-82 (1996).
- 141 Kabsch-Korbutowicz, M. & Winnicki, T. Application of modified polysulfone membranes to the treatment of water solutions containing humic substances and metal ions. *Desalination* **105**, 41-49 (1996).
- 142 Pereira Nunes, S. & Peinemann, K. V. Ultrafiltration membranes from PVDF/PMMA blends. *Journal of Membrane Science* **73**, 25-35 (1992).
- 143 Cheryan, M. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. (Technomic Publishing Company, 1998).
- 144 Song, L. & Elimelech, M. Theory of concentration polarization in crossflow filtration. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **91**, 3389-3398 (1995).
- 145 Jönsson, A.-S. & Jönsson, B. Ultrafiltration of Colloidal Dispersions - A Theoretical Model of the Concentration Polarization Phenomena. *Journal of Colloid and Interface Science* **180**, 504-518 (1996).
- 146 Wang, X.-M. & Waite, T. D. Impact of gel layer formation on colloid retention in membrane filtration processes. *Journal of Membrane Science* **325**, 486-494 (2008).
- 147 Wang, X.-M., Li, X.-Y. & David Waite, T. Quantification of solid pressure in the concentration polarization (c_p) layer of colloidal particles and its impact on ultrafiltration. *Journal of Colloid and Interface Science* **358**, 290-300 (2011).
- 148 Wang, X.-M. & Li, X.-Y. A unified model for quantification of concentration polarization (c_p) of particles during cross-flow membrane filtration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **407**, 99-107 (2012).

- 149 Prádanos, P., Arribas, J. I. & Hernández, A. Mass transfer coefficient and retention of PEGs in low pressure cross-flow ultrafiltration through asymmetric membranes. *Journal of Membrane Science* **99**, 1-20 (1995).
- 150 Prádanos, P., de Abajo, J., de la Campa, J. G. & Hernández, A. A comparative analysis of flux limit models for ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **108**, 129-142 (1995).
- 151 Prádanos, P. & Hernández, A. Cross-flow ultrafiltration of proteins through asymmetric polysulfonic membranes: I. Retention curves and pore size distributions. *Biotechnology and Bioengineering* **47**, 617-625 (1995).
- 152 Gekas, V. & Hallström, B. Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow : I. Critical literature review and adaptation of existing sherwood correlations to membrane operations. *Journal of Membrane Science* **30**, 153-170 (1987).
- 153 Linegar, K., Adeniran, A., Kostko, A. & Anisimov, M. Hydrodynamic radius of polyethylene glycol in solution obtained by dynamic light scattering. *Colloid Journal* **72**, 279-281 (2010).
- 154 Abaticchio, P., Bottino, A., Roda, G. C., Capannelli, G. & Munari, S. Characterization of ultrafiltration polymeric membranes. *Desalination* **78**, 235-255 (1990).
- 155 Strathmann, H. & Kock, K. The formation mechanism of phase inversion membranes. *Desalination* **21**, 241-255 (1977).
- 156 Munari, S., Bottino, A., Roda, G. C. & Capannelli, G. Preparation of ultrafiltration membranes. State of the art. *Desalination* **77**, 85-100 (1990).
- 157 Buonomenna, M. G., Figoli, A., Jansen, J. C. & Drioli, E. Preparation of Asymmetric PEEKWC Flat Membranes with Different Microstructures by Wet Phase Inversion. *Journal of Applied Polymer Science* **92**, 576-591 (2004).
- 158 Zhang, Y., Li, H., Li, H., Li, R. & Xiao, C. Preparation and characterization of modified polyvinyl alcohol ultrafiltration membranes. *Desalination* **192**, 214-223 (2006).
- 159 Wu, C., Zhang, S., Liu, C., Yang, D. & Jian, X. Preparation, characterization and performance of thermal stable poly(phthalazinone ether amide) UF membranes. *Journal of Membrane Science* **311**, 360-370 (2008).
- 160 Schneider, J. Experience with an Amorphous Translucent Polyamide Made of Terephthalic Acid and Trimethylenediamine. *Kunststoffe* **64**, 365-371 (1974).
- 161 Etxeberria, A., Garcia, A., Iriarte, M., Iruin, J. J. & Uriarte, C. Transport properties of trogamid: Comparison of different experimental techniques. *Journal of Applied Polymer Science* **102**, 2034-2042 (2006).
- 162 García, A., Eceolaza, S., Iriarte, M., Uriarte, C. & Etxeberria, A. Barrier character improvement of an amorphous polyamide (Trogamid) by the addition of a nanoclay. *Journal of Membrane Science* **301**, 190-199 (2007).
- 163 Abaticchio, P., Bottino, A., Roda, G. C., Capannelli, G. & Munari, S. Characterization of ultrafiltration polymeric membranes. *Desalination* **78**, 235-255 (1990).
- 164 Munari, S., Bottino, A., Capannelli, G. & Moretti, P. Membrane morphology and transport properties. *Desalination* **53**, 11-23 (1985).
- 165 Zeman, L. & Denault, L. Characterization of microfiltration membranes by image analysis of electron micrographs.: Part I. Method development. *Journal of Membrane Science* **71**, 221-231 (1992).
- 166 Zeman, L. Characterization of microfiltration membranes by image analysis of electron micrographs. Part II. Functional and morphological parameters. *Journal of Membrane Science* **71**, 233-246 (1992).

- 167 Hernández, A. *et al.* Surface structure of microporous membranes by computerized SEM image analysis applied to Anopore filters. *Journal of Membrane Science* **137**, 89-97 (1997).
- 168 Blanco, J.-F., Sublet, J., Nguyen, Q. T. & Schaetzel, P. Formation and morphology studies of different polysulfones-based membranes made by wet phase inversion process. *Journal of Membrane Science* **283**, 27-37 (2006).
- 169 Bottino, A., Capannelli, G. & Munari, S. Effect of coagulation medium on properties of sulfonated polyvinylidene fluoride membranes. *Journal of Applied Polymer Science* **30**, 3009-3022 (1985).
- 170 Calvo, J. I., Bottino, A., Capannelli, G. & Hernández, A. Comparison of liquid-liquid displacement porosimetry and scanning electron microscopy image analysis to characterise ultrafiltration track-etched membranes. *Journal of Membrane Science* **239**, 189-197 (2004).
- 171 Sanz, J. M. *et al.* Liquid-liquid porometry for an accurate membrane characterization. *Desalination* **200**, 195-197 (2006).
- 172 Calvo, J. I., Bottino, A., Capannelli, G. & Hernández, A. Pore size distribution of ceramic UF membranes by liquid-liquid displacement porosimetry. *Journal of Membrane Science* **310**, 531-538 (2008).
- 173 Otero, J. A. *et al.* Three independent ways to obtain information on pore size distributions of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **309**, 17-27 (2008).
- 174 Vandezande, P., Li, X., Gevers, L. E. M. & Vankelecom, I. F. J. High throughput study of phase inversion parameters for polyimide-based SRNF membranes. *Journal of Membrane Science* **330**, 307-318 (2009).
- 175 Aroon, M. A., Ismail, A. F., Montazer-Rahmati, M. M. & Matsuura, T. Morphology and permeation properties of polysulfone membranes for gas separation: Effects of non-solvent additives and co-solvent. *Separation and Purification Technology* **72**, 194-202 (2010).
- 176 Peinemann, K. V., Maggioni, J. F. & Nunes, S. P. Poly(ether imide) membranes obtained from solution in cosolvent mixtures. *Polymer* **39**, 3411-3416 (1998).
- 177 Li, Z., Ren, J., Fane, A. G., Li, D. F. & Wong, F.-S. Influence of solvent on the structure and performance of cellulose acetate membranes. *Journal of Membrane Science* **279**, 601-607 (2006).
- 178 Arthanareeswaran, G., Mohan, D. & Raajenthiren, M. Preparation, characterization and performance studies of ultrafiltration membranes with polymeric additive. *Journal of Membrane Science* **350**, 130-138 (2010).
- 179 Bakhshayeshi, M. *et al.* Dextran sieving test for characterization of virus filtration membranes. *Journal of Membrane Science* **379**, 239-248 (2011).
- 180 Nabarlantz, D., Torras, C., Garcia-Valls, R. & Montané, D. Purification of xylo-oligosaccharides from almond shells by ultrafiltration. *Separation and Purification Technology* **53**, 235-243 (2007).
- 181 Schock, G., Miquel, A. & Birkenberger, R. Characterization of ultrafiltration membranes: cut-off determination by gel permeation chromatography. *Journal of Membrane Science* **41**, 55-67 (1989).
- 182 Jeyachandran, Y. L., Mielczarski, J. A., Mielczarski, E. & Rai, B. Efficiency of blocking of non-specific interaction of different proteins by BSA adsorbed on hydrophobic and hydrophilic surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **341**, 136-142 (2010).
- 183 Liu, F., Abed, M. R. M. & Li, K. Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) based ultrafiltration membranes using nano γ -Al₂O₃. *Journal of Membrane Science* **366**, 97-103 (2011).

- 184 Teli, S. B., Molina, S., Calvo, E. G., Lozano, A. E. & de Abajo, J. Preparation, characterization and antifouling property of polyethersulfone–PANI/PMA ultrafiltration membranes. *Desalination* **299**, 113-122 (2012).
- 185 Rahimpour, A., Madaeni, S. S. & Mansourpanah, Y. Nano-porous polyethersulfone (PES) membranes modified by acrylic acid (AA) and 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) as additives in the gelation media. *Journal of Membrane Science* **364**, 380-388 (2010).
- 186 Madaeni, S. S., Zinadini, S. & Vatanpour, V. A new approach to improve antifouling property of PVDF membrane using in situ polymerization of PAA functionalized TiO₂ nanoparticles. *Journal of Membrane Science* **380**, 155-162 (2011).
- 187 Pabby, A. K., Rizvi, S. S. H. & Sastre, A. M. *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, And Biotechnological Applications*. (CRC Press, 2008).
- 188 Kober, P. A. Pervaporation, perstillation and percrystallization. *Journal of the American Chemical Society* **39**, 944-948 (1917).
- 189 Binning R.C., L. R. J., Jenning J.F., and Martin E.C. . Separation of liquid mixtures by permeation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **53**, 45-50 (1961).
- 190 Binning R.C. , L., R.J. Separation of azeotropic mixtures. US 2,953,502 (1961).
- 191 Neel, J., Nguyen, Q. T., Clement, R. & Le Blanc, L. Fractionation of a binary liquid mixture by continuous pervaporation. *Journal of Membrane Science* **15**, 43-62 (1983).
- 192 Neel, J., Aptel, P. & Clement, R. Basic aspects of pervaporation. *Desalination* **53**, 297-326 (1985).
- 193 Van Hoof, V., Van den Abeele, L., Buekenhoudt, A., Dotremont, C. & Leysen, R. Economic comparison between azeotropic distillation and different hybrid systems combining distillation with pervaporation for the dehydration of isopropanol. *Separation and Purification Technology* **37**, 33-49 (2004).
- 194 Rhim, J. W., Kim, H. K. & Lee, K. H. Pervaporation separation of binary organic-aqueous liquid mixtures using crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes. IV. Methanol-water mixtures. *Journal of Applied Polymer Science* **61**, 1767-1771 (1996).
- 195 Lee, K.-H., Kim, H.-K. & Rhim, J.-W. Pervaporation separation of binary organic-aqueous liquid mixtures using crosslinked PVA membranes. III. Ethanol-water mixtures. *Journal of Applied Polymer Science* **58**, 1707-1712 (1995).
- 196 Rhim, J.-W., Sohn, M.-Y. & Lee, K.-H. Pervaporation separation of binary organic-aqueous liquid mixtures using cross-linked PVA membranes. II. phenol-water mixtures. *Journal of Applied Polymer Science* **52**, 1217-1222 (1994).
- 197 Chou, K. J. & Hellmuth, K. M. Membrane separation process. US 5143620A (1992).
- 198 Wesslein, M., Heintz, A. & Lichtenthaler, R. N. Pervaporation of liquid mixtures through poly(vinyl alcohol) (PVA) membranes. I. study of water containing binary systems with complete and partial miscibility. *Journal of Membrane Science* **51**, 169-179 (1990).
- 199 A.H. Ballweg, H. E. A. B., W.H. Schneider, G.F. Tüsel and K.W. Böddeker. in *Proceedings of Fifth International Alcohol Fuel Technology Symposium* 97–106 (Auckland, New Zealand, 1982).
- 200 Brüscke, H. E. A. *State of Art of Pervaporation, in Proceedings of Third International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*. pp. 2–11 (Bakish Materials Corp., 1988).
- 201 Ferreira, F. C., Peeva, L., Boam, A., Zhang, S. & Livingston, A. Pilot scale application of the Membrane Aromatic Recovery System (MARS) for recovery of

- phenol from resin production condensates. *Journal of Membrane Science* **257**, 120-133 (2005).
- 202 Ji, W., Hilaly, A., Sikdar, S. K. & Hwang, S.-T. Optimization of multicomponent pervaporation for removal of volatile organic compounds from water. *Journal of Membrane Science* **97**, 109-125 (1994).
- 203 Hoshi, M., Kogure, M., Saitoh, T. & Nakagawa, T. Separation of aqueous phenol through polyurethane membranes by pervaporation. *Journal of Applied Polymer Science* **65**, 469-479 (1997).
- 204 Karlsson, H. O. E. & Trägårdh, G. Pervaporation of dilute organic-waters mixtures. A literature review on modelling studies and applications to aroma compound recovery. *Journal of Membrane Science* **76**, 121-146 (1993).
- 205 Rajagopalan, N. & Cheryan, M. Pervaporation of grape juice aroma. *Journal of Membrane Science* **104**, 243-250 (1995).
- 206 Ray, S. K., Sawant, S. B., Joshi, J. B. & Pangarkar, V. G. Methanol selective membranes for separation of methanol-ethylene glycol mixtures by pervaporation. *Journal of Membrane Science* **154**, 1-13 (1999).
- 207 Mandal, S. & Pangarkar, V. G. Separation of methanol-benzene and methanol-toluene mixtures by pervaporation: effects of thermodynamics and structural phenomenon. *Journal of Membrane Science* **201**, 175-190 (2002).
- 208 Mandal, S. & Pangarkar, V. G. Effect of Membrane Morphology in Pervaporative Separation of Isopropyl Alcohol-Aromatic Mixtures - A Thermodynamic Approach to Membrane Selection. *Journal of Applied Polymer Science* **90**, 3912-3921 (2003).
- 209 Smitha, B., Suhanya, D., Sridhar, S. & Ramakrishna, M. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation—a review. *Journal of Membrane Science* **241**, 1-21 (2004).
- 210 Huang, R. Y. M., Moon, G. Y. & Pal, R. N-acetylated chitosan membranes for the pervaporation separation of alcohol/toluene mixtures. *Journal of Membrane Science* **176**, 223-231 (2000).
- 211 Zhou, M., Persin, M. & Sarrazin, J. Methanol removal from organic mixtures by pervaporation using polypyrrole membranes. *Journal of Membrane Science* **117**, 303-309 (1996).
- 212 Katarzynski, D., Pithan, F. & Staudt, C. Pervaporation of multi component aromatic/aliphatic mixtures through copolyimide membranes. *Separation Science and Technology* **43**, 59-70 (2008).
- 213 Katarzynski, D. & Staudt, C. Permeation properties of different aromatic substances in multicomponent aromatic/aliphatic pervaporation experiments. *Desalination* **200**, 23-25 (2006).
- 214 Rölling, P., Lamers, M. & Staudt, C. Cross-linked membranes based on acrylated cyclodextrins and polyethylene glycol dimethacrylates for aromatic/aliphatic separation. *Journal of Membrane Science* **362**, 154-163 (2010).
- 215 Hirahara, K., Takahashi, S., Iwata, M., Fujimoto, T. & Miyaki, Y. Artificial membranes from multiblock copolymers. 5. Transport behaviors of organic and inorganic solutes through a charge-mosaic membrane. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **25**, 305-313 (1986).
- 216 Huang, R. Y. M. & Yeom, C. K. Pervaporation separation of aqueous mixtures using crosslinked poly(vinyl alcohol)(PVA). II. Permeation of ethanol-water mixtures. *Journal of Membrane Science* **51**, 273-292 (1990).
- 217 Lipnizki, F. & Trägårdh, G. Modelling of pervaporation: Models to analyze and predict the mass transport in pervaporation. *Separation and Purification Methods* **30**, 49-125 (2001).
- 218 Wijmans, J. G. & Baker, R. W. The solution-diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science* **107**, 1-21 (1995).

- 219 Feng, X. & Huang, R. Y. M. Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **36**, 1048-1066 (1997).
- 220 DuPont and BP disclose advanced biofuels partnership targeting multiple butanol isomers. *Focus on Catalysts* **2008**, 3 (2008).
- 221 Guan, R., Dai, H., Li, C., Liu, J. & Xu, J. Effect of casting solvent on the morphology and performance of sulfonated polyethersulfone membranes. *Journal of Membrane Science* **277**, 148-156 (2006).
- 222 Boussu, K. *et al.* Roughness and hydrophobicity studies of nanofiltration membranes using different modes of AFM. *Journal of Colloid And Interface Science* **286**, 632-638 (2005).
- 223 Nielsen, L. E. & Landel, R. F. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. 2nd edn, (Marcel Dekker, Inc. Nueva York, 1994).
- 224 Extrand, C. W. Water contact angles and hysteresis of polyamide surfaces. *Journal of Colloid And Interface Science* **248**, 136-142 (2002).
- 225 Palacio, L. *et al.* Contact angles and external protein adsorption onto UF membranes. *Journal of Membrane Science* **152**, 189-201 (1999).
- 226 Neumann, A. W. & Good, R. J. Thermodynamics of contact angles. I. Heterogeneous solid surfaces. *Journal of Colloid And Interface Science* **38**, 341-358 (1972).
- 227 Hiemenz, P. C. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. (Marcel Dekker, Inc. Nueva York, 1986).
- 228 Khayet, M., Chowdhury, G. & Matsuura, T. Surface modification of polyvinylidene fluoride pervaporation membranes. *AIChE Journal* **48**, 2833-2843 (2002).
- 229 Owens, D. K. & Wendt, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **13**, 1741-1747 (1969).
- 230 Wu, S. *Polymer Interface and Adhesion*. (Marcel Dekker, New York, 1982).
- 231 Van Oss, C. J., Chaudhury, M. K. & Good, R. J. Monopolar surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science* **28**, 35-64 (1987).
- 232 Van Oss, C. J., Chaudhury, M. K. & Good, R. J. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. *Chemical Reviews* **88**, 927-941 (1988).
- 233 Van Oss, C. J. *Interfacial Forces in Aqueous Media*. (Marcel Dekker, Inc. Nueva York, 1994).
- 234 *Módulo Synthia en Materials Studio v6.00, Accelrys Software Inc. 2011. Basado en J. Bicerano, Prediction of Polymer Properties*. 3 edn, (Marcel Dekker Inc, Nueva York, 2002).
- 235 Krevelen, D. W. V. & Nijenhuis, K. T. *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. 4 edn, (Elsevier, Amsterdam, 2009).
- 236 Chow, W. S., Bakar, A. A. & Mohd Ishak, Z. A. Water absorption and hygrothermal aging study on organomontmorillonite reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* **98**, 780-790 (2005).
- 237 Khayet, M., Nasef, M. M. & Mengual, J. I. Radiation grafted poly(ethylene terephthalate)-graft-polystyrene pervaporation membranes for organic/organic separation. *Journal of Membrane Science* **263**, 77-95 (2005).
- 238 Khayet, M. *et al.* Filled poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) dense membranes by silica and silane modified silica nanoparticles: Characterization and application in pervaporation. *Polymer* **46**, 9881-9891 (2005).
- 239 Kataoka, T., Tsuru, T., Nakao, S. & Kimura, S. Permeation equations developed for prediction of membrane performance in pervaporation, vapor permeation and

- reverse osmosis based on the solution-diffusion model. *Journal of chemical engineering of Japan* **24**, 326-333 (1991).
- 240 Wijmans, J. G. & Baker, R. W. A simple predictive treatment of the permeation process in pervaporation. *Journal of Membrane Science* **79**, 101-113 (1993).
- 241 Uragami, T., Morikawa, T. & Okuno, H. Characteristics of permeation and separation of aqueous alcohol solutions through hydrophobic polymer membranes. *Polymer* **30**, 1117-1122 (1989).
- 242 Lee, K.-R., Liaw, D.-J., Liaw, B.-Y. & Lai, J.-Y. Selective separation of water from aqueous alcohol solution through fluorine-containing aromatic polyamide membranes by pervaporation. *Journal of Membrane Science* **131**, 249-259 (1997).
- 243 Villaluenga, J. P. G., Godino, P., Khayet, M., Seoane, B. & Mengual, J. I. Pervaporation of Alcohols and Methyl tert-Butyl Ether through a Dense Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) Membrane. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **43**, 2548-2555 (2004).
- 244 Floris, F. M., Selmi, M., Tani, A. & Tomasi, J. Free energy and entropy for inserting cavities in water: Comparison of Monte Carlo simulation and scaled particle theory results. *Journal of Chemical Physics* **107**, 6353-6365 (1997).
- 245 Porter, J. D. & Zinn, A. S. Ordering of liquid water at metal surfaces in tunnel junction devices. *Journal of Physical Chemistry* **97**, 1190-1203 (1993).
- 246 Mulder, M. H. V., Kruit, F. & Smolders, C. A. Separation of isomeric xylenes by pervaporation through cellulose ester membranes. *Journal of Membrane Science* **11**, 349-363 (1982).
- 247 Wenzlaff, A., Bøddeker, K. W. & Hattenbach, K. Pervaporation of water-ethanol through ion exchange membranes. *Journal of Membrane Science* **22**, 333-344 (1985).
- 248 Mulder, M. H. V., Franken, T. & Smolders, C. A. Preferential sorption versus preferential permeability in pervaporation. *Journal of Membrane Science* **22**, 155-173 (1985).
- 249 Mulder, M. H. V. & Smolders, C. A. Pervaporation, solubility aspects of the solution-diffusion model. *Separation and Purification Methods* **15**, 1-19 (1986).
- 250 Mulder, M. H. V. & Smolders, C. A. Mass transport phenomena in pervaporation processes. *Separation Science and Technology* **26**, 85-95 (1991).